

Synthese und Anwendung neuer Alignmentmedien für die Strukturaufklärung in der NMR-Spektroskopie auf der Basis von Homopolyglutamaten mit mesogenen Seitenketten



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation von
Sharon Jeziorowski

Erstgutachterin:
Zweitgutachter:

Prof. Dr. Christina M. Thiele
Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2019

Jeziorowski, Sharon :
Synthese und Anwendung neuer Alignmentmedien für die Strukturaufklärung
in der NMR-Spektroskopie auf der Basis von Homopolyglutamaten mit
mesogenen Seitenketten
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019
Tag der Einreichung: 06. Mai 2019
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2019
Veröffentlichung unter CC-BY-NC-ND 4.0 International
<http://creativecommons.org/licenses>



**Meinen Eltern
- Erika und Winfried -**



*„It is difficult to say what is
impossible, because the dream of
yesterday is the hope of today and
the reality of tomorrow.“*

Robert Goddard (1882-1945)



Danksagung

Am Zustandekommen dieser Arbeit waren während meiner gesamten Promotionszeit sehr viele Menschen beteiligt. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle bei allen herzlich bedanken.

Zuerst möchte ich meine Doktormutter Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele nennen. Mein Dank gilt nicht nur für die Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeit mit dem Freiraum mein Promotionsthema selbst mitgestalten zu können, sondern auch für die zahlreichen Anregungen, die Unterstützung und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. In einem solchen Arbeitsumfeld macht die Arbeit wirklich Spaß!

Weiterhin möchte ich bei Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski für die bereitwillige Übernahme des Koreferats danken.

Ohne Frau Dr. Mira Schwab wäre ich damals sicherlich nicht in diesem Arbeitskreis gelandet. Für den Einblick in die Thematik, die ständige Hilfsbereitschaft, die lustigen Kaffeepausen und nicht zuletzt für die kritische Durchsicht dieser Arbeit bin ich sehr dankbar.

Gerne möchte ich mich bei meinen Praktikanten Judith Bruns, Daniel Huth, Markéta Tichotová und besonders bei Dominic Schirra für die engagierte Zusammenarbeit und die gute Arbeit, die sie geleistet haben, bedanken. Ich freue mich sehr, dass Dominic unser spannendes Promotionsthema weiter erforscht.

Ich danke Dr. Erik Stempel und Prof. Dr. Markus Kalesse für die spannenden Analyten und die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Decalin-Projekts.

Besonderer Dank geht an alle ehemaligen und derzeitigen Mitglieder des AK Thiele. Die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die Ratschläge und natürlich auch der Zusammenhalt innerhalb der Gruppe haben mich immer motiviert. Hervorheben möchte ich hier noch:

Dr. Volker Schmidts und Max Hirschmann für ihre unermüdliche Bereitschaft mir Dinge zu erklären.

Meine Bürokollegen Jens Nowag und Dr. Jonas Kind für das *„Hier herrscht überhaupt keine Arbeitsatmosphäre“*-Büro Nummer 4.

Für die tolle gemeinsame Zeit und wichtige Unterstützung danke ich Marcel Alcaraz Janßen, Jan Fährmann, Dr. Maic Fredersdorf, Michaela Fröhlich, Dr. Stefanie Hansmann, Dominik Herold, Julian Illgen, Dr. Lukas Kaltschnee, Kevin Knoll, Martin Leyendecker, Sandra Packmohr, Johann Primožic, Dr. Eliška Procházková, Christopher Roß, Felix Roth, Michaela Standhardt und Susann Weißheit.

Meiner Familie danke ich aus tiefstem Herzen für die selbstlose, liebevolle und uneingeschränkte Unterstützung während meines Studiums, der Promotion und deutlich über alles andere hinaus. Danke, dass Ihr immer an mich glaubt.

Ganz besonders danke ich meinem „Lieblingsmensch“ *Robert*. Dafür, dass Du mir stets zu Seite stehst und mich immer wieder ermutigst.



Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder wurden auf internationalen Konferenzen vorgestellt:

Publikation:

S. Jeziorowski, C. M. Thiele, **Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamate as Enantiodifferentiating Alignment Medium for NMR-Spectroscopy with Temperature Tunable Properties**, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15631-15637.

Vortrag:

A homochiral Polyglutamate with mesogenic sidechains as enantiodifferentiating alignment medium in NMR spectroscopy, *Euromar 2017*, Warsaw/Poland, **07/17**

Poster:

S. Jeziorowski, C. M. Thiele

Homochiral Polyglutamate with mesogenic sidechains as enantiodifferentiating alignment medium in NMR spectroscopy
Chirality 2016, Heidelberg, **07/16**.

S. Jeziorowski, C. M. Thiele

A homochiral Polyglutamate with mesogenic sidechains as enantiodifferentiating alignment medium in NMR spectroscopy
SMASH 2017, Baveno/Italy, **09/17**.

S. Jeziorowski, C. M. Thiele

Polybiphenylmethylglutamate as enantiodifferentiating alignment medium for NMR-spectroscopy with temperature tunable properties
ENC 2018, Orlando, Florida, USA, **05/18**.

D. Schirra, S. Jeziorowski, C. M. Thiele

Investigations towards the synthesis of poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamates
Orchem 2018, Berlin, **09/18**.

D. Schirra, S. Jeziorowski, C. M. Thiele

Investigations towards the synthesis of poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamates
Physical Chemistry at its Best: The Art of Chemical Problem Solving, Leopoldina, Halle/Saale, **09/18**.

M. Tichotová, T. Landovský, P. Lhoták, S. Jeziorowski, C. M. Thiele, H. Dvořáková

RDCs – Powerful Tool for Enantiodiscrimination and Spatial Structure Analysis of Inherently Chiral Calix[4]arene Derivatives
MMCE 2019, Prague, Czech Republic, **03/19**.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand der Forschung	3
2.1.	Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie in isotroper Lösung	3
2.1.1.	Klassische Methoden zur Bestimmung der Konfiguration und Konformation	4
	Strukturinformationen aus skalaren Kopplungskonstanten	4
	Abstandsinformationen aus der NOE-Methode	6
2.2.	Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie in anisotroper Lösung	7
2.2.1.	Dipolare Kopplung	8
2.2.2.	Quadrupolkopplungen	14
2.2.3.	Residuale chemische Verschiebungsanisotropie	16
2.2.4.	Alignmentmedien	17
2.2.5.	Deuterierungs-Studien zum Orientierungsverhalten von Homopolypeptiden	24
2.3.	Neue NMR-Experimente zur Ermittlung von Strukturinformationen	27
2.4.	Homopolypeptide als Basis für Alignmentmedien	30
2.4.1.	Synthese von Homopolypeptiden	30
2.4.2.	Mesogene Seitenketten in Homopolypeptid-Polymeren	36
3.	Aufgabenstellung	41
4.	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1.	Synthese und Verhalten als Alignmentmedium von PBPMG	43
4.2.	Verhalten von PBPMG mit verschiedenen Analyten	55
4.2.1.	Camphersultam	55
4.2.2.	(-)-Strychnin	56
4.2.3.	(β)-Pinen	58
4.2.4.	Campher	60
4.2.5.	Fazit zu den Eigenschaften von PBPMG und der Analytenkompatibilität	64
4.3.	Studien zum Orientierungsverhalten von PBPMG	65
4.3.1.	Synthetische Modifikation von PBPMG durch Alkoxy-Einheiten in der Seitenkette	65
4.3.2.	Charakterisierung des Alignmentverhaltens von L-18 und D-18	76
4.3.3.	Deuterierungsstudien von PBPMG	84
4.4.	Anwendung von PBPMG in der organischen Strukturaufklärung	91
4.4.1.	Studien zur räumlichen Struktur verschiedener Thiocalix[4]arene	91
4.4.2.	Bestimmung der Relativkonfiguration verschiedener <i>trans</i> -Decalin-Analyten	98
5.	Zusammenfassung und Ausblick	117
6.	Experimenteller Teil	121
6.1.	Allgemeine Arbeitsbedingungen	121

6.2.	Synthese von PBPMG und dessen Zwischenstufen	123
6.2.1.	Synthese von <i>N</i> -Phthaloyl-D-glutaminsäure 21	123
6.2.2.	Synthese von <i>N</i> -Phthaloyl-D-glutaminsäureanhydrid 23	123
6.2.3.	Synthese von <i>N</i> -Phthaloyl-D-Glutaminsäure- γ - <i>p</i> -biphenylmethyl-ester 56	123
6.2.4.	Synthese von D-Glutaminsäure- γ - <i>p</i> -biphenylmethyl-ester 57	124
6.2.5.	Synthese von D-Glutaminsäure- γ - <i>p</i> -biphenylmethyl-ester- <i>N</i> -carboxyanhydrid 58	124
6.2.6.	Synthese von Poly-D-Glutaminsäure- γ - <i>p</i> -biphenylmethyl-ester 12	124
6.3.	Synthese von Polyglutamaten mit Biphenylalkoxy-Einheiten als Seitenkettenmodifikation	125
6.3.1.	Synthese von 2-(4'-Phenylphenoxy)ethanol 26	125
6.3.2.	Synthese von 6-(4'-Phenylphenoxy)hexanol 27	125
6.3.3.	Synthese des geschützten Esters 28	126
6.3.4.	Synthese des geschützten Esters 29	127
6.3.5.	Synthese des Esters 30	128
6.3.6.	Synthese des Esters 31	129
6.3.7.	Synthese des NCAs 32	130
6.3.8.	Synthese des NCAs 33	131
6.3.9.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von 17 und 18	132
6.4.	NMR-Spektroskopie: Probenpräparation	134
6.4.1.	Allgemeine Präparation anisotroper NMR-Proben	134
6.4.2.	Zusammenfassung der hergestellten anisotropen NMR-Proben	134
6.5.	NMR- Spektroskopie: Zusammenfassungen der RDC-Daten	139
6.5.1.	Allgemeines zur Analyse der RDC-Daten	139
6.5.2.	(-)-Camphersultam	140
6.5.3.	(-)-Strychnin	143
6.5.4.	β -Pinen	144
6.5.5.	Campher	146
6.5.6.	Polymer D-17	150
6.5.7.	Polymer L-18 und D-18	152
6.5.8.	<i>Trans</i> -Decalin-Derivate	157
7.	Ergänzende Daten	168
7.1.	Verweis auf die Daten von Poly- γ - <i>p</i> -biphenylmethyl-glutamat als Alignment Medium	168
Anhang		I
Abkürzungsverzeichnis		I
Erklärungen		IV
Literaturverzeichnis		VI

1. Einleitung

Seit der ursprünglichen Beobachtung von magnetischer Resonanz von Protonen in Wasser^[1] und Paraffin^[2] und der anschließenden Ehrung durch den Nobel-Preis an F. Bloch und E. M. Purcell im Jahr 1952 hat sich das Feld rund um die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR, engl. *nuclear magnetic resonance*) stetig erweitert. Heutzutage besteht wenig Zweifel, dass sich die NMR-Spektroskopie zu einer der vielseitigsten und informationsreichsten spektroskopischen Methoden entwickelt hat und in modernen, naturwissenschaftlichen Forschungseinrichtungen nicht mehr wegzudenken ist. Sie findet Anwendung in den verschiedensten Disziplinen wie Geologie, Biologie, Medizin, Materialwissenschaften und der Chemie. Letztere verwendet die Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie infolge ihrer großen Leitungsfähigkeit insbesondere zur Beobachtung von dynamischen Prozessen und zur Analyse struktureller Informationen. Da durch Fortschritt in obengenannten Bereichen der Naturwissenschaften komplexe Strukturen synthetisiert oder auch als Naturstoffe isoliert werden, ist das Interesse an der dreidimensionalen Strukturaufklärung von komplexen Molekülstrukturen nach wie vor aktuell. Allerdings stößt diese gerade bei der Strukturaufklärung von chemischen Substanzen mit vielen Stereozentren heute noch an ihre Grenzen. Die Unterscheidung und Bestimmung von (Relativ-)Konfigurationen stereogener Zentren von Stereoisomeren ist nicht immer trivial. Insbesondere der Spezialfall der Enantiomerie, bei der sich zwei enantiomere Verbindungen räumlich lediglich durch Inversion aller stereogener Zentren unterscheiden und physikalisch die gleichen Eigenschaften aufweisen, stellt daher eine große Herausforderung dar. Während klassischerweise dreidimensionale Strukturen durch Röntgenstruktur-Analyse aufgeklärt werden, erfordert diese in der Regel eine Kristallisation als Einkristall des zu untersuchenden Analyten. Die Strukturaufklärung mittels Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie analysiert den Analyten hingegen direkt in Lösung. Dies bietet je nach Fragestellung auch den Vorteil, dass dynamische oder konformelle Änderungen des Moleküls beobachtet und sogar aufgelöst werden können, die im Festkörper nicht beobachtet werden können. Aber auch hier müssen einige Einschränkungen beachtet werden, die in der hier vorliegenden Arbeit auf Basis der Strukturbestimmung kleiner organischer Moleküle betrachtet werden. Die Grundlage für die Untersuchung der räumlichen Struktur mittels NMR-Spektroskopie können dabei einerseits konventionelle NMR-Methoden in isotroper Lösung (skalare Kopplungen, NOE-Effekt) bilden und andererseits können anisotrope Parameter in Form von (residualen) dipolaren Kopplungen (RDCs, engl. *residual dipolar couplings*) genutzt werden.^[3-6] Diese anisotropen Parameter liefern komplementäre Strukturinformationen zu denen aus isotroper Umgebung. Die Verwendung von RDCs zur Aufklärung von kleinen organischen Molekülen ist ein sich noch entwickelndes Feld, wobei es bereits auch erfolgreich im industriellen Umfeld eingesetzt wird.^[7-8] Um anisotrope Parameter für die Strukturaufklärung organischer Moleküle in „Lösung“ zugänglich zu machen, werden sogenannte Alignmentmedien verwendet. Durch schwach orientierende Medien wird ein Zustand erzeugt, welcher zwischen Flüssigkeit und Festkörper liegt und Vorteile beider Umgebungen für die Methode nutzbar

macht. Die induzierte Anisotropie wird dann vom dem Medium auf den Analyten übertragen und kann gemessen werden. Wird ein chirales Alignmentmedium eingesetzt, können auch Enantiomere voneinander unterschieden werden. Die Zuordnung, um welches der beiden Enantiomere es sich handelt, ist allerdings bisher nicht möglich, d.h. die Absolutkonfiguration kann durch NMR-Spektroskopie alleine zum jetzigen Zeitpunkt nicht bestimmt werden.^[9] Um dies umsetzen zu können, wäre es notwendig alle Wechselwirkungen während des Orientierungsprozesses vorhersagen zu können. Der Prozess ist derzeit noch nicht vollständig verstanden und bleibt Gegenstand aktueller Forschung. Es ist denkbar, dass die Entwicklung neuer Alignmentmedien, mit denen weitere Facetten des Orientierungsprozesses aufgedeckt werden können, hilfreich sein können die Wechselwirkung zwischen Analyt und Medium aufzuklären. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich daher mit der Synthese neuer Alignmentmedien. Neben der allgemeinen Charakterisierung und der Untersuchung der Besonderheiten der neuen Medien, soll im Praxistest außerdem geprüft werden, ob diese erfolgreich zur Strukturaufklärung eingesetzt werden können.

2. Stand der Forschung

2.1. Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie in isotroper Lösung

Für einen synthetischen Chemiker spielt die Molekülanalytik zur Bestätigung, ob die geplante Synthese das gewünschte Produkt geliefert hat, eine zentrale Rolle. So ist neben anderen gängigen analytischen Methoden wie der Elementaranalyse, der IR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie oder der Röntgendiffraktometrie insbesondere die NMR-Spektroskopie in Lösung für die chemische Charakterisierung auf atomarer Ebene von besonderer Bedeutung. Für einfache organische Moleküle mit bekannter Summenformel können mit klassischen 1D- und 2D-NMR-Experimenten oftmals schnell Aussagen über die Konstitution, also über die Konnektivität der Atome innerhalb des Moleküls, getroffen werden. Eine Übersicht der wichtigsten NMR-Experimente, wie sie beispielsweise oft in Untersuchungen von Routine-NMR-Abteilungen genutzt werden, ist in Tabelle 2-1 aufgelistet.

Tabelle 2-1 - Übersicht verschiedener NMR-Experimente zur Bestimmung der Konnektivität und der Konstitution.

NMR – Experiment	Eigenschaften	Beispiele für Kerne
1D	Anzahl der Signale, chem. Verschiebung, Multiplizitäten und gegebenenfalls Integrale	^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P
COSY ^[10]	Homonukleare Konnektivitätsinformationen über bis zu 4 Bindungen	^1H - ^1H
TOCSY ^[11]	Homonukleare Konnektivitätsinformationen innerhalb eines Spinsystems	^1H - ^1H
HSQC ^[12]	Heteronukleare Konnektivitätsinformationen (^1J)	^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N
HMBC ^[13]	Heteronukleare Konnektivitätsinformationen (^2J , ^3J , ^4J)	^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N
NOESY ^[14]	Distanzinformation aus longitudinaler Kreuzrelaxation	^1H - ^1H
ROESY ^[15]	Distanzinformation aus transversaler Kreuzrelaxation	^1H - ^1H

Neben der Konstitution spielt auch oft die dreidimensionale Struktur eine bedeutende Rolle in der Funktion oder Wirkung einer Verbindung. Eines der bekanntesten Beispiele ist vermutlich der Contergan-Skandal in den 1950er Jahren, bei der die unterschiedliche Wirkung der Enantiomere des Arzneistoffes Thalidomid verheerende Auswirkungen nach sich zog. Während das (+)-R-Enantiomer die gewünschte sedierende Wirkung bei Schwangeren bewirkt, schädigt das (-)-S-Enantiomer das ungeborene Kind im Mutterleib.^[16] Wenn auch die Bestimmung der Absolutkonfiguration durch NMR-Spektroskopie alleine bisher nicht möglich ist und dies ein Fernziel des Forschungsgebietes bleibt,^[9] so können trotzdem viele Informationen zu Konformation und (Relativ-) Konfiguration aus verschiedenen NMR-Daten gewonnen werden. In

den nachfolgenden Kapiteln werden einige gängige Methoden zur Aufklärung der räumlichen Struktur mittels NMR-Spektroskopie vorgestellt.

2.1.1. Klassische Methoden zur Bestimmung der Konfiguration und Konformation

Strukturinformationen aus skalaren Kopplungskonstanten

Die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der beteiligten Kerne eines Moleküls werden als Spin-Spin-Kopplungen bezeichnet. Diese bewirkt die Aufspaltung von Signalen innerhalb des NMR-Spektrums. Als spektraler Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen wird die Kopplungskonstante verwendet. Die direkte Spin-Spin-Kopplung, also Wechselwirkungen, die über den Raum übertragen werden, wird in isotroper Umgebung aufgrund von freier Rotation der Moleküle nicht beobachtet. Hierauf wird erneut in Kapitel 2.2.1 eingegangen. Dagegen ist die indirekte oder skalare Spin-Spin-Kopplung aufgrund von Wechselwirkungen über chemische Bindungen innerhalb des Moleküls messbar. Die entsprechende Größe der Kopplungskonstante hängt nicht nur von der Kernsorte des direkten Kopplungspartner ab, sondern wird beispielsweise durch Valenz- und Torsionswinkel, π -Bindungen oder freie Elektronen in der Nachbarschaft beeinflusst. Die Valenz- und Torsionswinkelabhängigkeit wiederum lässt Rückschlüsse auf Konformation und Konfiguration zu, wenn auch die Interpretation der Kopplungskonstanten aufgrund der vielen Abhängigkeiten nicht immer trivial ist. Insbesondere der Torsionswinkel ϕ in gesättigten Systemen beeinflusst die $^3J_{H-H}$ -Kopplungen welche in direkter Korrelation zur Struktur stehen. Dieser Zusammenhang zwischen vicinaler Kopplungskonstante und Torsionswinkel wurde unterstützt durch theoretische Überlegungen von Karplus im Jahr 1959 beschrieben^[17-18] und findet heute noch Anwendung in der Strukturanalyse von beispielsweise Ethanderivaten, gesättigten Cycloalkanen oder auch $^3J_{H-H}$ -Kopplungen über Heteroatome.

$$^3J_{H-H} = A + B \cdot \cos(\theta) + C \cdot \cos^2(\theta) \quad (\text{Gleichung 2-1})$$

Der Zusammenhang in Gleichung 2-1 beruht auf empirischen Beschreibungen und da die Parameter A, B und C von der elektronischen Umgebung des Kopplungspfad abhängen, müssen diese je nach Substitutionsmuster für jedes System neu bestimmt werden. Durch Anwendung von Korrekturtermen, die den Einfluss von elektronegativen Substituenten oder auch Kopplungspfaden berücksichtigen, kann die klassische Karplus-Beziehung für substituierte Systeme besser beschrieben werden^[19-20] und folglich ist es möglich für eine Vielzahl an Verbindungen zumindest eine Abschätzung des Torsionswinkels und somit der Konformation zu erreichen. In vielen Fällen sind die benötigten Parameter A, B und C unbekannt, weshalb häufig nur näherungsweise vorgegangen werden kann. Die skalaren Kopplungskonstanten können im Idealfall einfach aus den 1D ^1H -NMR Spektren extrahiert werden. Der Verlauf der Karplus-Kurve,

wie er in Abbildung 2-1 zu sehen ist, birgt hierbei eine weitere Herausforderung bei dieser Vorgehensweise. Die Messung einer Kopplungskonstante kann bis zu vier unterschiedliche Torsionswinkel liefern und führt damit bereits bei starren Verbindungen beim Ablesen der Karplus-Beziehung in Abhängigkeit von sonstigen Einschränkungen (Ringsysteme oder ähnliches) zu vier denkbaren Konformeren und ist somit nicht eindeutig. Bei flexiblen Molekülen wird häufig außerdem eine Mittelung der experimentellen J -Kopplungen aufgrund von Rotation gemessen, sodass auch hier die Methode versagt.

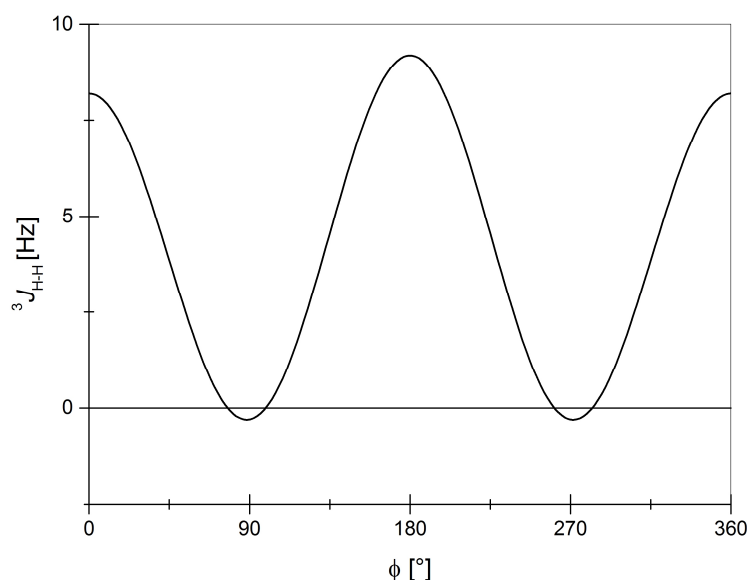


Abbildung 2-1 - Karplus Beziehung mit den Parametern $A = 9$; $B = -0,5$; $C = -0,3$.^[18]

Darüber hinaus können strukturelle Informationen auch aus *long-range* Kopplungen (engl. langweitreichend), also Kopplungen über mehr als drei Bindungen, gewonnen werden. Während 4J - und 5J -Kopplungen in den meisten Fällen sehr klein sind, können insbesondere bei Kopplungspfaden über π -Systeme größere Kopplungen beobachtet werden. Für sp^3 -konfigurierte Kohlenstoffe oder Heteroatome ist dies seltener der Fall, kann aber bei bestimmter geometrischer Anordnung wie z.B. der „W-Kopplung“ trotzdem beobachtet werden.^[21]

Neben der H-H-Kopplung können auch heteronukleare Kopplungspfade hilfreich für die Strukturaufklärung sein. Ähnlich wie für H-H-Kopplungen können auch für beispielsweise C-H-, C-C- oder N-H-Kopplungen Karplus Beziehungen aufgestellt werden.^[22-26] Diese Kopplungskonstanten sind jedoch schwieriger zu bestimmen, da die Kopplungen mitunter relativ klein sind, das Vorzeichen sowohl positiv als auch negativ sein kann und die natürliche Häufigkeit der ^{13}C - oder ^{15}N -Kerne niedrig ist. Prinzipiell lassen sich auch diese Kopplungen aus 1D-NMR-Experimenten ermitteln, wobei aber die geringe Sensitivität und komplexe Kopplungsmuster dies erschweren. Alternativ werden dazu moderne 2D-NMR-Experimente verwendet, mit denen sowohl der Betrag als auch das Vorzeichen der betrachteten Kopplung bestimmt werden kann. Auf Beispiele für NMR-Experimente zur Bestimmung von skalaren Kopplungskonstanten wird in Kapitel 2.3 eingegangen.

Abstandsinformationen aus der NOE-Methode

Anders als bei der skalaren Kopplung, durch die Strukturinformationen über kovalente Bindungen gewonnen werden, können durch den Kern-Overhauser-Effekt (engl. *nuclear Overhauser effect*, NOE) Strukturinformationen gewonnen werden, die durch Protonen-Protonen Wechselwirkung durch den Raum erzeugt werden.^[27-28] Hierbei handelt es sich um die dipolare Kreuzrelaxation welche durch die Relaxation von einem Spin auf einen anderen übertragen wird. Da der Betrag der Kreuzrelaxationsrate σ_{IS} zwischen zwei Kernen I und S davon abhängt, wie weit die entsprechenden Spins voneinander entfernt sind, kann der Effekt zur Messung des Abstands zwischen den Spins genutzt werden (Gleichung 2-2).^[29-30]

$$\sigma_{IS} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{10} \tau_c \left[\frac{6}{1+4\omega_0^2 \tau_c^2} - 1 \right] \frac{1}{r_{IS}^6} \quad (\text{Gleichung 2-2})$$

μ_0	Permeabilität des Vakuums
γ	gyromagnetisches Verhältnis
\hbar	reduziertes Planksches Wirkungsquantum
τ_c	Korrelationszeit
ω_0	Larmorfrequenz
$r_{(IS)}$	Abstand (zwischen Kern I und Kern S)

Hierzu ist die Bestimmung der Korrelationszeit τ_c oder zumindest die Kenntnis über Größenordnung dieser, notwendig. Die Korrelationszeit τ_c ist dabei ein Maß dafür wie schnell ein Molekül rotiert. Die Verstärkung des homonuklearen NOE-Signals kann positiv für kleine, schnell rotierende Moleküle oder negativ für langsam rotierende Moleküle sein. Sie weist einen Nulldurchgang, bei dem keine Signalverstärkung stattfindet, auf und hängt direkt mit der Feldstärke des Magneten bzw. der Larmorfrequenz ω_0 zusammen (Abbildung 2-2). Liegt der Nulldurchgang für das zu untersuchende Molekül ungünstig, so kann statt des NOE Effektes durch Veränderung des Experiments der ROE (engl. *rotating frame nuclear Overhauser effect*) beobachtet werden. Hier wird während der Mischzeit-Phase des NMR-Experiments ein Spin-Lock angewendet, sodass der beobachtete ROE immer positiv ist.

Die genaue Bestimmung der Korrelationszeit τ_c ist recht aufwendig, weshalb in der Praxis verschiedene Näherungen getroffen werden, mit denen die Abstandsinformationen aus den NOE-Daten insbesondere für starre Moleküle eine gute Approximation liefern. Je nach Problemstellung werden nur qualitative Aussagen benötigt, sodass alleine das Auftreten oder die Abwesenheit eines entsprechenden NOE-Signals, auch NOE-Kontakt genannt, als Information ausreicht.

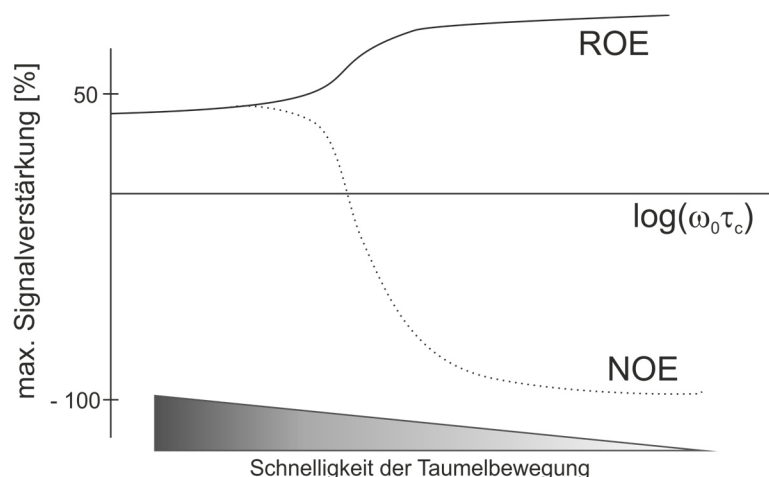


Abbildung 2-2 - Schematischer Verlauf der Abhängigkeit der Signalverstärkung η des NOE- bzw. ROE-Effekts vom Produkt der Larmorfrequenz ω_0 und der Korrelationszeit τ_c . Abbildung reproduziert nach [31]

Werden jedoch quantitative Informationen, also konkrete Abstände, benötigt, hat sich die Verwendung von Referenzabständen r_{ref} bewährt. Bei der hier zugrunde liegenden Approximation wird dazu angenommen, dass die Korrelationszeit τ_c für alle Spinpaare innerhalb eines Moleküls gleich ist. Dadurch ergibt sich im *fast motion limit* folgender Zusammenhang:

$$r_{IS} = r_{ref} \left(\frac{\sigma_{IS}}{\sigma_{ref}} \right)^{-\frac{1}{6}} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Als Referenzabstände eignen sich beispielsweise diastereotope Protonen einer $-\text{CH}_2$ -Gruppe ($r = 1.75\text{-}1.80 \text{ \AA}$) oder aromatische Protonen ($r = \text{ca. } 2.80 \text{ \AA}$), da hier die Geometrie in der Regel starr ist, die Abstände sich daher nicht verändern und die Werte hierfür hervorgesagt werden können.^[29] Durch Kalibration und Integration lassen sich so Abstände bestimmen, wobei hierbei anzumerken ist, dass dies durch die $1/r^6$ Abhängigkeit nur für Abstände von ca. 5 \AA möglich ist. Durch diese Einschränkung ist auch der NOE ein lokaler Parameter, da er nur für bestimmte Molekülabschnitte genutzt werden kann. Darüber hinaus ist die Zahl der durch die NOE-Messungen zugänglichen Distanzen in relativ kleinen Molekülen oft zu gering, um eine Aufklärung der dreidimensionalen Struktur durchführen zu können. Für weiterführende Informationen zum NOE sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.

2.2. Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie in anisotroper Lösung

In isotroper Lösung, so wie sie in der klassischen Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie anzutreffen ist, können sich Moleküle weitestgehend frei bewegen und rotieren. Bei Betrachtung eines Analyten als Festkörper wird die freie Bewegung stark eingeschränkt und es werden neben isotropen auch anisotrope (richtungsabhängige) Eigenschaften beobachtet. Diese liefern zusätzliche strukturelle Informationen, welche zur Strukturaufklärung genutzt werden können, die in isotroper Lösung

herausgemittelt werden. Der Grenzfall zwischen Flüssigkeit und Festkörper würde die Vorteile beider Fälle kombinieren. Somit ist der Analyt in einer Art flüssigen Zustand, weist gleichzeitig aber auch eine Vorzugsorientierung auf. Dieser Grenzfall kann in sogenannten schwachen Orientierungsmedien, oder auch Alignmentmedien genannt, realisiert werden. Im diesem Abschnitt wird ein Überblick über die hierdurch messbaren NMR-Observablen gegeben und aufgezeigt wie sie für die Strukturaufklärung genutzt werden können.

2.2.1. Dipolare Kopplung

Bei der dipolaren Kopplung oder auch Dipol-Dipol-Kopplung handelt es sich um eine Interaktion, die durch den Raum übertragen wird und sowohl intra- als auch intermolekular sein kann. Jeder Spin ist magnetisch und erzeugt ein lokales Magnetfeld in Richtung seines magnetischen Moments. Ein zweiter (heteronuklearer) Spin tritt hiermit in Wechselwirkung und die Spins beeinflussen sich gegenseitig. Die Größe der dadurch entstehenden dipolaren Kopplung hängt dabei vom Abstand r_{IS} der Spins I und S zueinander sowie vom Produkt der gyromagnetischen Verhältnisse γ_I beziehungsweise γ_S gemäß folgender Gleichung ab:

$$b_{IS} = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r_{IS}^3} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Dadurch wird die dipolare Kopplung hilfreich zur Analyse von molekularen Strukturen. Da die Kopplung direkt von den Abständen zwischen Kernen abhängt, kann durch Bestimmung mehrerer Dipol-Dipol-Kopplungen die geometrische Form zusammengesetzt werden (vgl. Abbildung 2-3).^[32] Dabei spielt lediglich die räumliche Nähe eine Rolle, ohne dass die Atome kovalent verbunden sind. Dieser Teil der Information wird hauptsächlich bei der Auswertung von NOE-Daten und für die Festkörper-NMR-Spektroskopie genutzt.

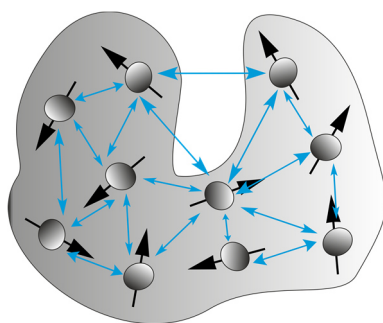


Abbildung 2-3 - Der Betrag vieler Dipol-Dipol-Kopplungen (blaue Pfeile) kann die molekulare Struktur aufklären. Abbildung reproduziert nach Levitt^[32].

Um (Winkel-)Informationen aus der dipolaren Kopplung für die Strukturaufklärung in anisotroper Lösung zugänglich zu machen, müssen Dipol-Dipol Wechselwirkungen ins Verhältnis

zum Magnetfeld gesetzt werden, wobei hierzu der zugehörige Hamiltonian-Operator betrachtet werden kann:^[33]

$$\mathcal{H}_D = 2\pi D \left\{ \hat{I}_{I,z} \hat{I}_{S,z} - \frac{1}{2} \hat{I}_{I,x} \hat{I}_{S,x} - \frac{1}{2} \hat{I}_{I,y} \hat{I}_{S,y} \right\} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Das äußere magnetische Feld liegt meist konventionsgemäß entlang der Z-Achse an und die Terme der Spin-Vektor-Operatoren für die X und Y-Richtung können bei Betrachtung von hohen Magnetfeldstärken im Fall heteronuklearer Spins vernachlässigt werden. Für die hier betrachtete Anwendung muss als zusätzliche Voraussetzung ein sogenanntes schwaches Alignment vorliegen. Die Analytmoleküle weisen lediglich eine Vorzugorientierung auf, wodurch weiterhin Rotationsbewegungen stattfinden. Die Wechselwirkung findet somit nur noch intramolekular statt. Anders als im Festkörper oder im Falle von starker Orientierung, bei der die dipolare Kopplung aufgrund der Summe der Wechselwirkungen in der Größenordnung einiger kHz liegt, ist hier diese (schwachen Kopplungsfall) nur im Bereich von einigen Hz angesiedelt und somit in der gleichen Größenordnung wie die skalare Kopplung.^[4, 32] Für starre Moleküle, die schwach orientiert sind, ergibt sich dann folgender Zusammenhang, der als residuale dipolare Kopplung (RDC, engl. *residual dipolar coupling*) bezeichnet wird:^[4, 33-34]

$$D_{IS} = - \left(\frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_S}{8\pi^2} \right) \left\langle \frac{1}{r_{IS}^3} \frac{3\cos^2\theta_{IS} - 1}{2} \right\rangle \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Die dipolare Kopplungskonstante D_{IS} wird durch die Reorientierung des Kernspinvektors in Bezug auf B_0 zeitabhängig, was durch die eckigen Klammern ($\langle \rangle$) beschrieben wird. Durch die zeitliche Mittelung des dipolaren Hamiltonians wird ein Ensemble verschiedener Orientierungen beschrieben und diese wird als eine Aufspaltungen im NMR-Spektrum sichtbar. Die Abhängigkeit der Orientierung des Kernverbindungsvektors relativ zum Magnetfeld B_0 , welche wiederum durch den Winkel θ_{IS} beschrieben wird, liefert so wichtige globale Strukturinformationen (Abbildung 2-4).

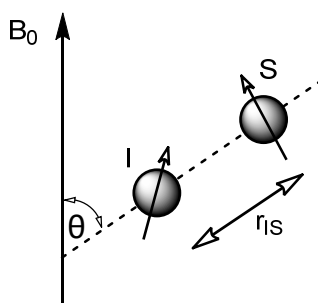


Abbildung 2-4 - Darstellung der dipolaren Kopplung von Kern I und S im Magnetfeld B_0 .

Ist die Verbindung nicht starr, sondern besitzt konformelle Flexibilität wird die Analyse aufwendiger.^[35] Bei flexiblen Molekülen, die ihre Geometrie während der NMR-Messung zeitlich verändern, werden dadurch experimentell gemittelte RDCs gemessen. Es müssen daher Näherungen bei der Auswertung der RDC-Daten beispielsweise in Form von Konformerensembles berücksichtigt werden.^[36-37] Wie dies umgesetzt wird, wird weiter unten im Abschnitt eingegangen.

Die Bestimmung des RDCs zwischen zwei koppelnden Kernen lässt sich durch die Bestimmung der Gesamtkopplungskonstante T und der skalaren Kopplung J der entsprechenden Kopplungspaare durchführen:

$$D_{IS} = \frac{T_{IS} - J_{IS}}{2} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Hierzu ist es notwendig geeignete Korrelationsspektren des zu untersuchenden Analyten sowohl in anisotroper, als auch isotroper Umgebung zu messen. Im isotropen Fall werden die skalaren Kopplungskonstanten J bestimmt, in anisotroper Umgebung schließlich die Gesamtkopplungskonstante T , woraus die residualen dipolaren Kopplungen D berechnet werden können. In Abbildung 2-5 ist zu sehen, dass die Restkopplung positiv oder auch negativ sein kann.

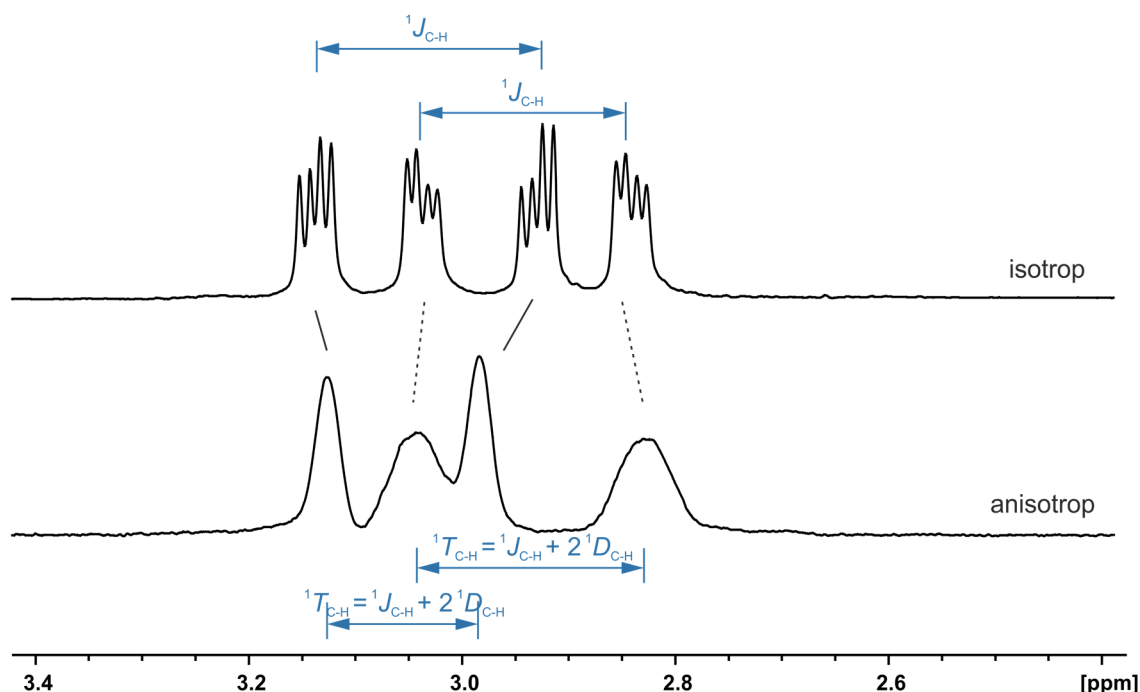


Abbildung 2-5 - Kopplungen zweier Protonen von (-)-Strychnin in isotroper Umgebung (oben, CDCl_3) und in anisotroper Umgebung (unten, Alignmentmedium in CDCl_3).

Hieran wird auch deutlich, warum es wünschenswert ist, dass die residuale dipolare Kopplung kleiner sein sollte als die skalare Kopplung. Da RDCs einen zusätzlichen Betrag zur

Linienaufspaltung leisten, könnte ansonsten bei gegensätzlichen Vorzeichen die Analyse zu Fehlinterpretationen führen oder durch eine zu hohe Linienverbreiterung keine klare Trennung der Signale hervorbringen. Aktuelle Studien zeigen, dass eine Auswertung auch bei mittelstarken Alignment (RDCs um Faktor 10 größer) Vorteile in Form von verbesserter Datenqualität durch kleinere relative Fehler bietet, die Analyse aber aus oben genannten Gründen aufwendiger ist und gegebenenfalls theoretische Überlegungen oder Simulationen zur Interpretation der Spektren herangezogen werden müssen.^[8]

Eine Strukturaufklärung mittels RDCs für starre Moleküle kann in manchen Fällen bereits durch einen Vergleich der Größe der RDCs ohne weitere Rechnungen erfolgen. Sind Bindungen zueinander parallel, sind sie auch im gleichen Winkel zum Magnetfeld ausgerichtet und besitzen folglich den gleichen experimentellen Wert für die residuale Kopplung. So kann beispielsweise bereits durch die Größe des Betrages der RDCs eine Aussage getroffen werden, ob Protonen eines Sechsrings axial oder äquatorial zueinander stehen, da alle axialen C-H-Bindungen eines Sechsrings zueinander parallel angeordnet sind und somit den gleichen RDC aufweisen.^[38-39]

Ist der alleinige Vergleich der Größe der RDCs nicht ausreichend kann die gemittelte Orientierung mathematisch durch den Saupe-Tensor **S** oder den durch Skalierung umgeformten Alignment-Tensor **A** beschrieben werden.^[33, 40-42] Bei dem Tensor **A** handelt es sich um eine reelle, symmetrische und spurlose 3×3 Matrix, wodurch Gleichungssysteme mit insgesamt fünf Unbekannten aufgestellt werden. Um diese zu lösen werden daher mindestens fünf RDCs benötigt. Diese RDCs müssen voneinander linear unabhängig sein, d.h. unterschiedlichen Informationsgehalt liefern. Bei Betrachtung gleicher Kopplungsarten bedeutet das, dass der Betrag sowie die Richtung der RDCs unterschiedlich sein muss.^[4]

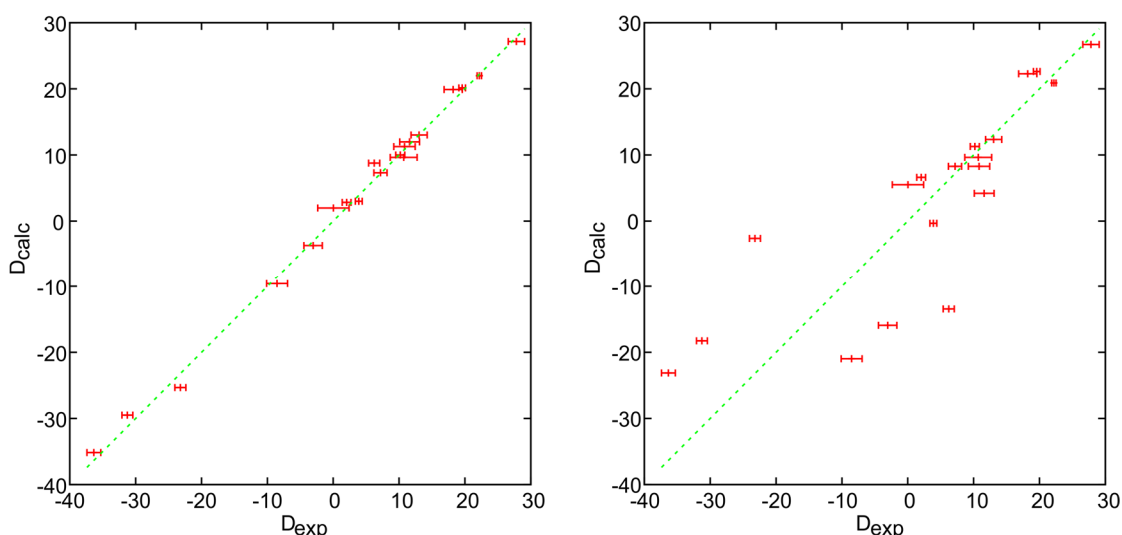


Abbildung 2-6 – Schematische Darstellung der Korrelation von D_{calc} und D_{exp} . Links: Hohe Korrelation, bei der alle Messpunkte auf der Diagonalen liegen, da das Strukturmodell die tatsächliche Struktur gut beschreibt. Rechts: Niedrige Korrelation durch Verwenden des falschen Strukturmodells.

Der Orientierungstensor wird mithilfe eines geeigneten Strukturmodells, welches zuvor beispielsweise aus MD-Simulationen oder DFT-Rechnungen gewonnen wird, berechnet. Die Berechnung der Tensorelemente mit fünf RDCs liefert also genau eine Lösung, wohingegen Strukturinformationen erst gewonnen werden können, wenn mehr als fünf RDCs verwendet werden. Das daraus resultierende überbestimmte Gleichungssystem kann dann durch geeignete Software durch Singulärwertzerlegung (SVD, engl. *singular value decomposition*) gelöst werden.^[6, 43] Mit den so bestimmten Tensorelementen und den Richtungsinformationen des Strukturmodells werden wiederum berechnete RDCs (D_{calc}) gewonnen, welche mit den experimentellen RDCs (D_{exp}) verglichen werden können. Passt das berechnete Strukturmodell gut zu den experimentellen Daten wird eine hohe Korrelation zwischen D_{calc} und D_{exp} erhalten (Abbildung 2-6). Bei niedriger Korrelation zwischen D_{calc} und D_{exp} beschreibt das verwendete Strukturmodell nicht die tatsächliche Struktur und sollte daher neu bestimmt werden. Die Güte der Korrelation kann durch statistische Berechnung ausgedrückt werden. Die für die RDCs-Analyse üblich verwendeten Ausdrücke sind die mittlere quadratische Abweichung (RMSD, engl. *root mean square deviation*, Gleichung 2-8) sowie der Qualitätsfaktor Q nach Cornilescu^[44] (Gleichung 2-9).

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_i^N (D_{i,exp} - D_{i,calc})^2}{N}} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

$$Q = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (D_{i,exp} - D_{i,calc})^2}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N (D_{i,exp})^2}} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Stimmt der verwendete Strukturvorschlag gut mit den experimentellen Daten überein, werden kleine Werte für den RMSD-Wert und den Q-Faktor erhalten. In der Theorie ist der Q-Faktor null wenn keine Abweichungen zu dem verwendeten Strukturvorschlag bestehen. Dies tritt in der Realität jedoch nie ein. Fehlerquellen können hier Ungenauigkeiten bei der Wahl der Molekülgeometrie sein oder auch dynamische Prozesse in Form von beispielsweise molekularer Bewegung, sodass die experimentellen Daten durch die Mittelung nicht mehr zu den Strukturdaten passen.^[45-46] Werden zum Beispiel Strukturdaten aus Kristallstrukturen verwendet, werden Q-Faktoren zwischen 0.1-0.25 beobachtet, da die Struktur durch fehlende molekulare Bewegung in Einkristallen sowie falscher C-H-Bindungslängen stark von Strukturen in Lösung abweichen kann.^[47] Die Fragestellungen im Bereich Strukturaufklärung kleiner Moleküle, wie sie im Rahmen dieser Arbeit angewendet werden, befassen sich damit die am besten zutreffende räumliche Struktur einer Sammlung verschiedener Strukturmöglichkeiten zu finden. So können zur Bestimmung der Relativkonfiguration eines Analyten die experimentellen RDCs mit den Strukturen der unterschiedlichen Diastereomere korreliert werden, wobei die Struktur des korrekten Diastereomers den niedrigsten Q-Faktor liefern sollte.^[48]

In Rahmen dieser Arbeit wird für die Strukturbestimmung verschiedener Analyten das Softwaremodul RDC@hotfcht verwendet.^[49-50] Wie weiter oben erwähnt, kann es je nach Flexibilität des Analyten notwendig sein, die zuvor errechnete Struktur anzupassen, um sinnvolle Fit-Prozeduren durchzuführen. Bei relativ starren Verbindungen, die ihre Struktur während einer NMR-Messung nicht bedeutend verändern, ist es ausreichend ein gemittelttes Strukturmodell zu verwenden mit Hilfe dessen ein Alignment-Tensor sinnvoll beschrieben werden kann (SCST-Ansatz, engl. *single conformer single tensor*). Bei zunehmender Flexibilität erfolgen Rotationen oder auch Deformationen des Strukturgerüsts während der NMR-Messung. Ein Strukturmodell ist dann nicht mehr ausreichend um diese Flexibilität zu beschreiben. Abhilfe kann dann die Verwendung von mehreren Konformeren schaffen, die zu einem Konformerensemble zusammengefasst werden (MCST-Ansatz, engl. *multi conformer single tensor*).^[36] Dies kann aber nur angewendet werden, wenn die verwendeten Konformere in ihrer allgemeinen Form ähnlich sind und ein einziger Tensor diese Mittelung gut beschreibt. Bei zunehmender Flexibilität können aber häufig die unterschiedlichen Konformere nicht durch den gleichen Tensor beschrieben werden, da sich die Strukturen signifikant voneinander unterscheiden. Dann ist es notwendig für jedes Konformer einen eigenen Tensor zu bestimmen, wobei hier sehr viele unterschiedliche RDCs benötigt werden, um für jeden Tensor das Gleichungssystem der fünf Unbekannten lösen zu können (MCMT-Ansatz, engl. *multi conformer multi tensor*).^[51-52]

Neben der Strukturbestimmung können weitere Parameter, die aus den Tensorberechnungen hervorgehen, zur Charakterisierung der Orientierung des Analyten betrachtet werden. Hierbei sei insbesondere auf die Eulerwinkel $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ hingewiesen. Diese beschreiben die Ausrichtung des Tensors beziehungsweise des Analyten relativ zum Magnetfeld, sodass Änderungen in der Orientierung sich hier direkt abzeichnen.^[32] Darüber hinaus ist der Vergleich zweier Orientierungen zueinander interessant, wenn z.B. Unterschiede zweier Alignmentmedien untersucht werden sollen oder die Enantiodifferenzierung eines Alignmentmediums quantifiziert werden soll. Hierzu wird mithilfe des Skalarprodukts zweier Orientierungstensoren A_1 und A_2 der „ β_{5D} -Winkel“ (engl. *generalized angle β*) definiert:^[33, 53-54]

$$\cos\beta = \frac{\langle A_1 | A_2 \rangle}{|A_1||A_2|} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Bei Kollinearität der Tensoren, also bei gleicher Orientierung, ist der Wert $\cos\beta = 1$ ($\beta = 0^\circ$). Größtmögliche Unterschiedlichkeit der Tensoren wird bei einem Wert von $\cos\beta = 0$ ($\beta = 90^\circ$) erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Quantifizierung von unterschiedlichen Orientierungen zur besseren Übersichtlichkeit der Ergebnisse der Betrag des Kosinus verwendet, sodass nur Werte für β_{5D} zwischen 0 bis 90° gezeigt werden. An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass bei der generellen Betrachtung der Enantiodifferenzierung zur Charakterisierung von beispielsweise diastereomeren Alignmentmedien die volle Breite von 0 bis 180° sinnvoll sein kann.^[55]

Die oben beschriebene Methode zur RDC-Analyse ist somit immer auf ein Strukturmodell angewiesen, für welches im Zuge der Analyse evaluiert wird wie gut die RDCs mit dem Strukturmodell korrelieren. Eine Anpassung des Strukturmodells geschieht nicht, weshalb somit die Analyse nur so gut ist wie das gewählte Strukturmodell. Weiterhin ist bisher ungeklärt, welchen Einfluss Moleküldynamik auf den Analyten und das Alignmentmedium beziehungsweise die gegenseitige Wechselwirkung besitzt. Eine weitere Methode, die Zugang zu Dynamik und Strukturinformationen durch RDCs bieten kann, entspricht den Konzepten der sogenannten modell-freien Analyse (MFA, engl. *model-free analysis*) nach Meiler et al.^[56] und Peti et al.^[57] beziehungsweise die direkte Interpretation von dipolaren Kopplungen (DIDC, engl. *direct interpretation of dipolar couplings*) nach Tolman^[58] und Ruan^[59]. Im Ansatz sind die hier aufgezählten Konzepte ähnlich. Der größte Unterschied zur oben beschriebenen Methode besteht darin, dass weitestgehend auf die explizite Berechnung der Alignmenttensoren verzichtet wird. Stattdessen wird durch Bestimmung von RDC-Sets in mindestens fünf linear unabhängigen Alignmentmedien jeweils eine Art Schnappschuss erstellt, auf dessen Basis schließlich die Struktur rekonstruiert werden kann. Hierzu wird ausgehend von einer Eingangsstruktur durch iteratives Abändern die Modellstruktur stetig verbessert, bis die erhaltene Struktur mit den experimentellen Daten konvergiert. Ein weiteres Rechenprogramm, das durch Kombination aus computergestützter Geometrieoptimierung und experimentellen RDCs ebenfalls ohne Modellstruktur auskommt, ist das kürzlich entwickelte Programm *ConArch*⁺.^[60] Für die genaueren physikalischen und mathematischen Hintergründe sei hierbei auf die zuvor zitierte Literatur und die Quellen darin verwiesen. Voraussetzung dieser Methoden ist neben der nötigen Verfügbarkeit fünf unterschiedlicher Alignmentmedien, welche außerdem nicht die Struktur oder Dynamik des Analyten beeinflussen dürfen, dass eine ausreichend hohe Anzahl von RDCs vorliegt. Generell werden diese Konzepte daher bisher nur für (Bio-)Makromoleküle angewendet. Für kleine, organische Moleküle liegen in der Regel nur wenige RDCs vor. Jedoch werden hierzu im Arbeitskreis Thiele erste Versuche durchgeführt, da durch die stetige Weiterentwicklung von NMR-Pulssequenzen zunehmend mehr RDCs innerhalb des Moleküls zugänglich werden.^[61] Durch die Entwicklung neuer Alignmentmedien, welche mit organischen Lösungsmitteln kompatibel sind, könnte es in Zukunft somit möglich sein Strukturen auch ohne einen *a priori* Strukturvorschlag aufzuklären.

2.2.2. Quadrupolkopplungen

Eine weitere anisotrope NMR-Observable ist die Quadrupolkopplung. Diese ist nur bei Kernen, die einen Spin größer $\frac{1}{2}$ besitzen, zu beobachten. Das elektrische Quadrupolmoment des Kerns wechselwirkt hierbei mit dem elektrischen Feldgradienten der Probe, welcher durch die umgebende Elektronenwolke generiert wird.^[32]

In der Festkörper-NMR-Forschung werden Quadrupolkerne unter anderem zur Untersuchung von statischen und dynamischen Phänomenen bei reversiblen Phasenübergängen im Festkörper

benutzt.^[62] Auch in anisotroper Lösung können durch Untersuchung der Quadrupolkopplung Informationen zu Dynamik und Orientierungseigenschaften gewonnen werden. Ein besonderes Augenmerk im Rahmen dieser Arbeit wird auf den Deuterium-Kern, welcher den Spin $I = 1$ besitzt, gelegt.

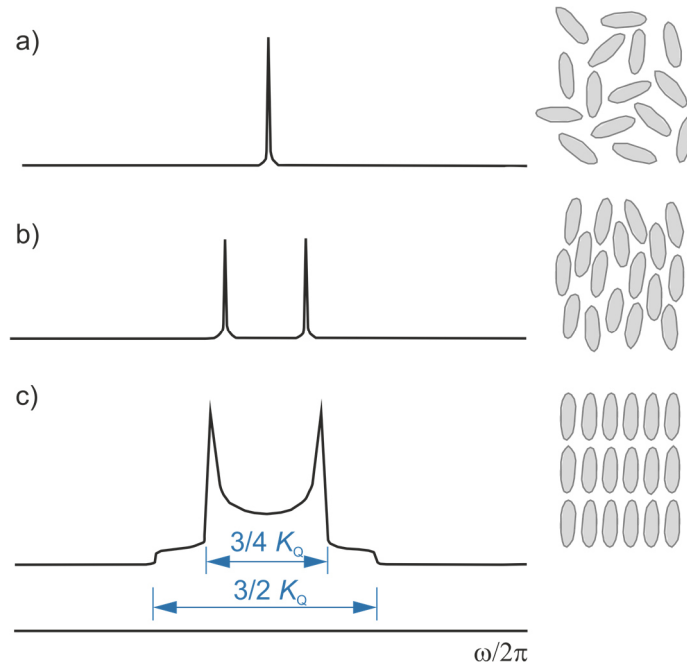


Abbildung 2-7 - Charakteristische NMR-Signale des ^2H -Kerns aufgrund von Quadrupolkopplung in a) isotroper Lösung, b) anisotroper Lösung, und c) als (Pulver)-Festkörper. Abbildung reproduziert nach Levitt^[32].

Das NMR-Spektrum des ^2H -Kerns hängt dabei von dem Phasenzustand ab (vgl. Abbildung 2-7). In isotroper Lösung wird keine Quadrupolaufspaltung beobachtet, da der Quadrupolkopplungstensor spurlos ist und somit resultiert nur ein Signal. In anisotroper Lösung dagegen wird die Quadrupolaufspaltung beobachtet, sodass bei uniaxialer Ausrichtung für einen einzelnen Kern ein Dublett beobachtbar wird. Dabei ist die Aufspaltung proportional zum Quadrupolmoment und der durchschnittlichen molekularen Orientierung des elektrischen Feldgradienten - unter gleichen Annahmen wie der dipolaren Kopplung (Spin-Vektor-Operatoren I_x , I_y vernachlässigbar, Einnahme einer Vorzugsorientierung) - gemäß folgenden Zusammenhangs:^[32, 63]

$$\Delta\nu_Q = \frac{3}{2} K_Q \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle \quad \text{Gleichung 2-11}$$

$$\text{mit} \quad K_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

$\Delta\nu_Q$	Quadrupolaufspaltung
K_Q	Quadrupolkopplungskonstanten
h	Planksches Wirkungsquantum
θ	Winkel zwischen Quadrupol und Magnetfeld
q	Element der Energiefeldtensor
Q	Kernquadrupolmoment

Der Winkel θ spiegelt die Orientierung des Quadrupolmoments, welches entlang der betrachteten Kohlenstoff-Deuterium-Bindung angenommen wird, relativ zum Magnetfeld B_0 wider. Durch diese Winkelabhängigkeit können somit Rückschlüsse auf die Orientierung und Dynamik des betrachteten Systems abgeleitet werden.

In pulverförmigen Feststoffen wird ebenfalls eine Aufspaltung beobachtet und durch die gleichmäßige Verteilung der möglichen Orientierungen wird ein sogenanntes *Pake-Pattern*^[64] als charakteristisches Spektrum erhalten. Die Orientierung an den äußersten Schultern entspricht der Ausrichtung des elektrischen Feldgradientensors parallel zum Magnetfeld und ergibt eine Aufspaltung von $3/2$ der Quadrupolkopplungskonstanten K_Q . Die intensiven inneren Spitzen des *Pake-Patterns* repräsentieren entsprechend eine senkrechte Ausrichtung des elektrischen Feldgradientensors zum Magnetfeld B_0 mit einer Aufspaltung von $3/4 K_Q$.^[32]

2.2.3. Residuale chemische Verschiebungsanisotropie

Auch die chemische Verschiebungsanisotropie kann Informationen über die Orientierung eines Moleküls liefern. Die Elektronenverteilung einer chemischen Bindung kann unsymmetrisch sein, sodass das lokale Feld rund um den untersuchten Kern und somit auch seine chemische Verschiebung relativ von der Orientierung zum äußeren angelegten Magnetfeld abhängt.^[31] Während diese Abhängigkeit in isotroper Lösung ähnlich wie die dipolare Kopplung rausgemittelt wird, ist sie in anisotroper Umgebung messbar. Bei schwacher Orientierung liefert die residuale chemische Verschiebungsanisotropie (RCSA, engl. *residual chemical shift anisotropy*) somit also Informationen über die Orientierung des chemischen Abschirmungs-Tensors individueller Atome relativ zum Magnetfeld. Zur Auswertung im Sinne einer Strukturaufklärung muss somit bekannt sein, wie der CSA-Tensor des jeweiligen Atoms im Molekül orientiert ist. Durch moderne quantenchemische Methoden ist diese Information allerdings schnell und verlässlich zugänglich. RCSAs können theoretisch als Differenz aus der chemischen Verschiebung in isotroper und anisotroper Umgebung bestimmt werden. Allerdings können beispielsweise sogenannte Bulk-Effekte, welche durch den Wechsel der Umgebung eine Rolle spielen, die RCSA-Werte verfälschen. RCSA-Werte müssen deshalb für eine verlässliche Analyse korrigiert werden. Zur Umgehung dieser Problematik kann zum einen der Einsatz von *variable angle* NMR-Spektroskopie genutzt werden, welche durch Änderung des Winkels zwei unterschiedliche Alignmentstärken generiert.^[65] Alternativ können auch RCSA Werte durch Messung bei verschiedenen Konzentrationen^[66] bzw. durch verschiedene Stauchungs- und Streckungszustände^[67-68] des Alignmentmediums erhalten werden. Ein Vorteil von RCSAs gegenüber RDCs ist der einfachere Zugang zu Orientierungsinformationen von quartären Kohlenstoffen. Für RDCs werden hierfür weniger sensitive *long-range* NMR-Experimente benötigt, wohingegen RCSAs von quartären Kohlenstoffen, insbesondere Carbonyl-Kohlenstoffen, direkt aus 1D-¹³C-NMR-Spektren extrahiert werden können.^[44, 69] Gerade für Moleküle, die wenige unterschiedliche ¹J_{C-H}-RDCs besitzen, kann die Strukturanalyse mittels RCSAs eine

geeignete komplementäre Methode zur RDC-Analyse darstellen. Jedoch sei hier zu erwähnen, dass in schwach orientierenden Medien die chemische Verschiebungsanisotropie insbesondere bei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen gering ist. Gerade bei kleinen Molekülen mit wenigen quartären und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen kommt auch diese Methode je nach Molekülstruktur an ihre Grenzen, sodass es sinnvoll sein kann beide Methoden – RDCs und RCSAs – zu kombinieren und komplementär einzusetzen.^[70]

2.2.4. Alignmentmedien

Den Grundstein für das Verständnis der dipolaren Kopplung in orientierter Umgebung sowie der Anwendung der dipolaren Kopplung zur Strukturaufklärung legten im Jahr 1963 Saupe und Englert. Es war ihnen möglich Benzol in einer durch eine aromatische Oxyazoverbindung gebildeten flüssigkristallinen Phase partiell zu orientieren, sodass im Anschluss von Saupe durch theoretische Überlegungen bewiesen werden konnte, dass die Orientierung und Molekülgeometrie durch diese neue Methode in den meisten Fällen bestimmbar sein müsste.^[40-41] Seitdem wurden stetig neue Alignmentmedien entwickelt, welche sich in der Art, wie eine Vorzugsorientierung induziert wird, unterscheiden. Grundsätzlich lassen sich die verwendeten Alignmentmedien bisher in drei Klassen einteilen: die flüssigkristallinen Phasen, die getreckten oder gestauchten Polymergele und die Orientierung durch paramagnetische Ionen oder Tags. Letztere werden überwiegend für Biomoleküle wie Proteine oder Oligonukleotide eingesetzt und finden bisher keine Anwendung in der RDC-Analyse für kleine, organische Moleküle, sodass an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen wird.^[71-73] Die anderen beiden Klassen sollen im Folgenden vorgestellt werden, wobei das Hauptaugenmerk aufgrund der Relevanz für diese Arbeit auf den flüssigkristallinen Phasen liegt.

Polymergele (SAG)

Die Analyten in gestreckten oder gestauchten Polymergele (SAG, engl. *strain induced alignment in a gel*) erhalten ihre Anisotropie durch richtungsabhängiges Wechselwirken mit dem Polymergel. Dies kann beispielsweise durch anisotropes Quellen innerhalb eines NMR-Röhrchens erfolgen. Hierbei quillt das trockene Polymerstäbchen zuerst gleichmäßig in alle Richtungen, bis die Glaswand erreicht ist. Anschließend findet das Quellen nur noch nach oben und unten entlang des NMR-Röhrchens statt, sodass die durch Quervernetzung erzeugten Taschen im Polymer anisotrope Kavitäten ausbilden (vgl. Abbildung 2-8). Diese sind in der Lage die Analytmoleküle anisotrop zu orientieren, sodass eine RDC-Analyse ermöglicht wird. Eingebracht wird ein solcher Analyt entweder direkt über das Lösungsmittel während des Quellvorgangs oder anschließend durch Diffusion, wobei dies in der Regel einige Tage dauern kann.^[3, 74]

Nachdem Deloche und Samulski im Jahr 1981 ein Polymergel auf Isopren-Basis für die Messung anisotroper Parameter hergestellt haben,^[75] wurden zahlreiche andere Polymere zu diesem

Zweck synthetisiert und untersucht. Vertreter sind beispielsweise Polyacrylamid (PAA),^[76-77] Polymethylmethacrylat (PMMA),^[78] Diethylenglykoldimethylmethacrylat (DEGMEMA),^[79] Polyvinylacetat (PVAc),^[80] Polyethylenoxid (PEO),^[81] Polydimethylsiloxan (PDMS)^[82-84] oder Polystyrol (PS)^[74]. Die genannten sind wie die meisten Polymergele achiral. Es gibt aber auch wenige chirale Gele wie (e-)Gelatine^[85-86], Kollagen^[87] sowie Polyacrylamid mit chiralen Seitenketten^[88]. Die anisotrope Wechselwirkung zweier Enantiomere kann in solchen chiralen Medien unterschiedlich sein, sodass eine Enantiodifferenzierung möglich wird. Das Thema Enantiodifferenzierung wird im nächsten Abschnitt erläutert.

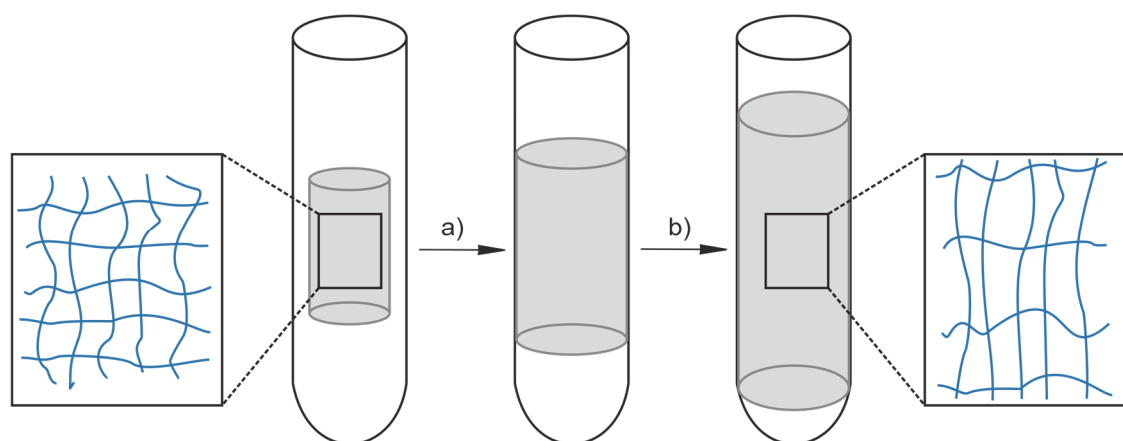


Abbildung 2-8 - Konzept zur Anisotropie in gequollenem Polymergel in einem NMR-Röhrchen. In Schritt a) quillt das Polymergel isotrop, also gleichmäßig in alle Raumrichtungen bis die Glaswand erreicht ist; in Schritt b) kann das Polymergel nur noch in zwei Raumrichtungen quellen, sodass anisotrope Kavitäten entstehen.

Die Skalierung der Orientierungsstärke durch das Alignmentmedium kann je nach Analyt ein hilfreiches Werkzeug bei der Strukturaufklärung sein. Je nach Natur des Analyten variieren die anisotropen Wechselwirkungen mit dem Medium. Bei einer stärkeren Wechselwirkung kann es oft zu einer Linienverbreiterung durch zusätzlich auftretende Kopplungen kommen. Eine RDC-Analyse kann dadurch erschwert oder unmöglich werden.^[3] Als Skalierungsmethode für Polymergele sei an dieser Stelle neben der Veränderung der Quervernetzung,^[83] Wahl des Lösungsmittels^[89] und Temperaturänderung^[83] insbesondere auf den Streckapparat^[90-92] hingewiesen. Dieser ermöglicht eine homogene Dehnung des eingesetzten Polymers, sodass die Orientierungsstärke gezielt verändert werden kann und die Präparationsdauer einer Probe insgesamt verringert werden kann, da es hiermit nicht mehr notwendig ist das Polymergel über lange Zeiträume von bis zu mehreren Wochen quellen zu lassen.

Flüssigkristalline Phasen

Die Einschränkung freier Rotation und daraus resultierend die Induktion einer Vorzugsorientierung auf Analytmoleküle ist ebenso durch Flüssigkristalle möglich. Bei Flüssigkristallen wird zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden. Thermotrope Flüssigkristalle durchlaufen von der festen Reinsubstanz ausgehend bei

Temperaturerhöhung eine oder mehrere anisotrope Phasen unterschiedlicher Morphologie. Durch weitere Temperaturerhöhung geht der Flüssigkristall in eine isotrope Lösung über. Eine Illustration ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Lyotrope Flüssigkristalle hingegen wird das flüssigkristalline durch die Zugabe eines Lösungsmittels erzeugt.^[93] Für den Einsatz als Alignmentmedium finden insbesondere lyotrope Flüssigkristalle Anwendung. Prinzipiell können auch thermotrope Flüssigkristalle eingesetzt werden, die Spektren sind aber komplizierter, da die Ordnungsparameter etwa 100-mal oder mehr größer sind als in lyotropen, flüssigkristallinen Phasen (LLC-Phasen, engl. *lyotropic liquid crystalline phases*).^[40, 94-95]

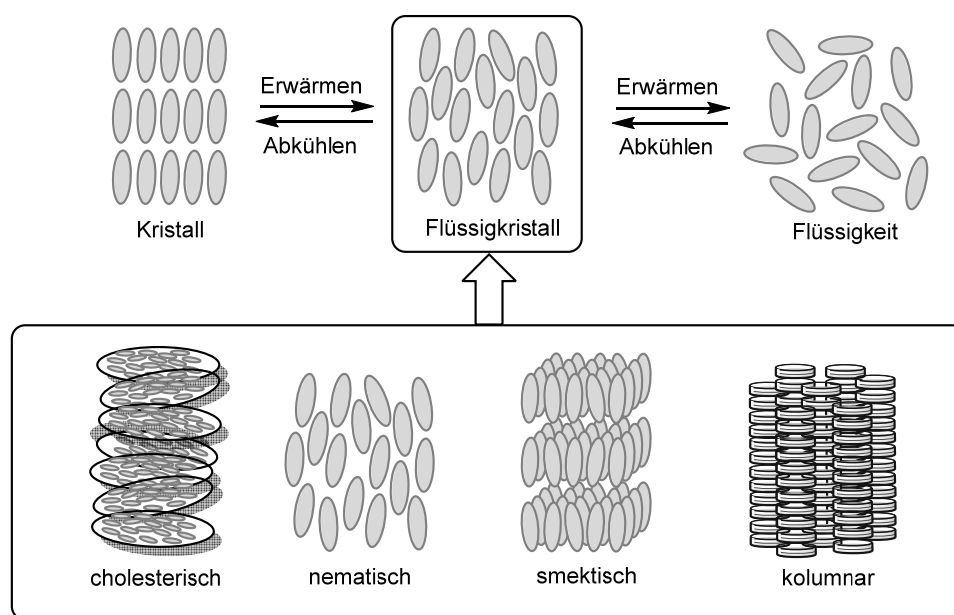


Abbildung 2-9 - Schematische Illustration des Phasenübergangsverhaltens thermotroper Flüssigkristalle und ein Ausschnitt möglicher Fernordnungsstrukturen flüssigkristallinen Phasen. Abbildung aus eigener Masterarbeit entnommen.^[96]

Um den Flüssigkristall sinnvoll für die RDC-Analyse verwenden zu können, wird eine niedrige Orientierungsstärke benötigt, damit die experimentellen Spektren auswertbar bleiben. Hierzu haben sich LLC-Phasen, insbesondere die nematischen Phasen, als geeignet herausgestellt. Schematisch betrachtet wird dabei ein Mesogen, welches als der „Phasenbildner“ der flüssigkristallinen Phase fungiert, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Die Mesogene erfahren eine Orientierungsfernordnung ohne Positionsfenordnung, d.h. dass die Vorzugsorientierung der Mesogene entlang eines Direktors \vec{n} ausgerichtet ist, eine Translation der Moleküle aber stattfinden kann und somit die Fluidität der Phase erhalten bleibt (vgl. Abbildung 2-10). Die Orientierung der Mesogene kann dann partiell auf den Analyten übertragen werden. Die Konzentration unterhalb derer keine anisotrope Phase erhalten wird und daher keine Vorzugsorientierung induziert wird, wird kritische Konzentration genannt.

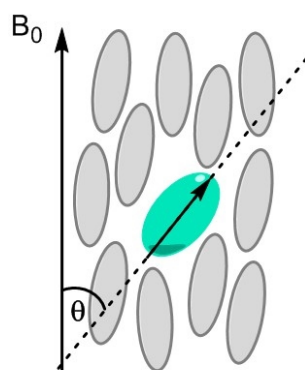


Abbildung 2-10 – Nicht maßstabsgetreue, schematische Darstellung einer im Magnetfeld B_0 orientierten nematischen, flüssigkristallinen Phase mit Analyt, der in einer Vorzugsorientierung ausgerichtet ist.

Mit Hilfe des Winkels relativ zum Direktor \vec{n} , der je nach betrachtetem Alignmentssystem (abhängig von der magnetischen Suszeptibilität) häufig der Richtung des Magnetfelds entspricht, kann der Ordnungsgrad S gemäß folgender Gleichung bestimmt werden:

$$S = \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Dieser Parameter kann insbesondere bei der Analyse von Quadrupolkopplungen (vgl. Gleichung 2-12) und der Analyse der dipolaren Kopplung (vgl. Gleichung 2-6) zur Auswertung von Molekülgeometrien und Orientierungen interessant sein.

Besonders seit der Jahrtausendwende werden stetig neue Phasenbildner vorgestellt, die als schwach orientierendes Alignmentmedium für die Strukturanalytik verwendet werden können. Für wasserlösliche Analyten, die insbesondere für biomolekulare Fragestellungen analysiert werden, steht bereits eine größere Auswahl zur Verfügung. Auch für organische Lösungsmittel ist die Vielfalt in den letzten Jahren gestiegen, sodass die Kompatibilität zwischen den verfügbaren Alignmentmedien mit immer mehr funktionellen Gruppen und damit mehr Analyten gegeben ist. In Tabelle 2-2 ist eine Auswahl verschiedener Alignmentmedien mit einigen Besonderheiten und den entsprechenden Literaturstellen aufgelistet.

Tabelle 2-2 – Tabellarische Zusammenfassung von verschiedenen Alignmentmedien, die auf flüssigkristallinen Phasen basieren.

Alignmentmedium	Bemerkungen	Literatur
<i>wässrige Lösungsmittelsysteme:</i>		
Bicellen	meist auf Basis von Phospholipiden; zahlreiche Modifikationen lassen breites Spektrum an Analyten zu	[42, 97-100]
Otting Phasen	<i>n</i> -Alkyl-Polyethylenglykol/ <i>n</i> -Alkylalkohol günstige und einfache Probenpräparation	[101]
Pf1-Phage / Bacteriophage	Negativ geladen, insbesondere zur Analyse von Nukleinsäuren	[102-105]

Ionische Flüssigkeiten	Zugabe von D ₂ O senkt die Alignmentstärke	[106]
<i>organische Lösungsmittelsysteme:</i>		
Homopolypeptide		
Poly- γ -benzyl-L-glutamat (PBLG)	chiral, Enantiodifferenzierung von Analyten möglich; kommerziell erhältlich	[107-111]
Poly- γ -ethyl-L-glutamat (PELG)		[112-114]
Poly- γ -carboxybenzoyl-L-lysin (PCBLL)		[112]
Poly- γ -S-2-methylbutyl-L-glutamat (PSMBLG)	zusätzliches stereogenes Zentrum in der Seitenkette	[115]
Polyaspartate	Thermoresponsivität aufgrund von Helixinversion des Polymerrückgrats	[55, 116]
Polyguanidin	starkes Alignment	[117]
Polyisocyanate	variierbare Alignmentstärke	[118-119]
Polyacetylene	Besonderheit des Phenylalanin-basierten Polyacetylen: Thermoresponsivität (durch Verlust der Homochiralität der helikalen Struktur des Polymers)	[120-122]
BTAs	supramolekulare, helikale Aggregate als Mesogene	[123-124]
Chromoglykate	kolumnare flüssigkristalline Phasen	[125]
Oligopeptide	sehr niedrige krit. Konzentrationen, über weiten Konzentrationsbereich skalierbar	[126]
Graphenoxid	hohe Lösungsmittelkompatibilität (jedoch keine Aromaten), Messung in 1:1 DMSO/D ₂ O bzw. puren DMSO möglich	[127-128]

Insbesondere helikale (chirale) Polymere erweisen sich als geeignete Mesogene. Die wohl bekanntesten und bestuntersuchten Vertreter sind die Homopolypeptide Poly- γ -benzyl-L-glutamat (PBLG/PBDG),^[107-108, 110-111] Poly- γ -ethyl-L-glutamat (PELG/PEDG)^[112-114] und Poly- ϵ -carboxybenzoyl-L-lysin (PCBLL/PCBDL)^[112] (vgl. Abbildung 2-11).

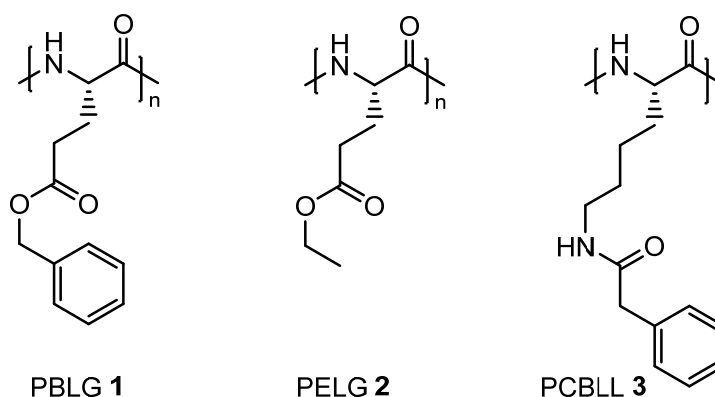


Abbildung 2-11 – Strukturen der Polymere PBLG 1, PELG 2 und PCBLL 3 welche als chirale Alignmentmedien eingesetzt werden.

Aufgrund ihrer helikalen Sekundärstruktur, welche durch Wasserstoffbrücken sowie sterische und elektrostatische Effekte stabilisiert wird, können die Homopolypeptide als starre Stäbchen betrachtet werden.^[107] Die Stäbchen sind bei den flüssigkristallinen Phasen von PBLG in Form von cholesterischen Phasen angeordnet, welche sich durch das Einbringen in ein Magnetfeld aufgrund der magnetischen Suszeptibilitätsanisotropie zu orientierten, geordneten Lösungen in Form einer nematischen Phase umwandeln.^[129]

Nicht nur Lösungsmittel- und Analytenkompatibilität stehen im allgemeinen Interesse bei der Entwicklung von Alignmentmedien, sondern vor allem auch das allgemeine Verständnis zu den Prozessen der molekularen Interaktion und des Orientierungsprozesses. Bisher konnten durch Studien zur Enantiodifferenzierung in chiralen Orientierungsmedien wertvolle Informationen hierzu gewonnen werden. Grundsätzlich kommt die Differenzierung zweier Enantiomere einer chiralen Verbindung durch unterschiedliche diastereomorphe Wechselwirkungen mit dem Alignmentmedium zustande (vgl. Abbildung 2-12).^[130]

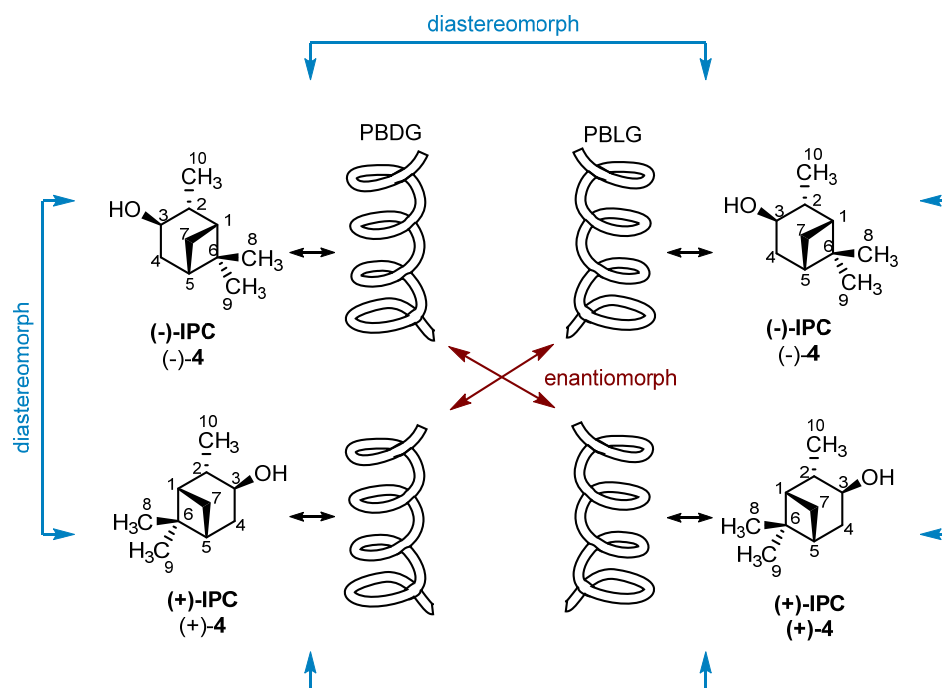


Abbildung 2-12 - Prinzip der Enantiodifferenzierung am Beispiel von Isopinocampheol (IPC) mit PBLG/PBDG als Alignmentmedium.

Ist die resultierende Ausrichtung der Vorzugsorientierung der beiden Enantiomere relativ zum außen angelegten Magnetfeld unterschiedlich genug, können diese in ihren anisotropen Parametern unterschieden werden. An dieser Stelle sei jedoch anzumerken, dass die Unterscheidung zwar möglich ist, die direkte Zuordnung der entsprechenden Konfiguration mittels NMR-Spektroskopie bisher aber nicht. Das liegt daran, dass durch die vorherrschende Inversionssymmetrie bei Enantiomeren diese bei den verwendeten Tensorberechnungen nicht unterschieden werden können. Solange die angesprochene diastereomorphe Wechselwirkung des Analyten mit dem Medium nicht korrekt vorhergesagt und in die Tensorbeschreibung mit

einbezogen werden kann, bleibt die Bestimmung der Absolutkonfiguration mittels NMR auf diese Art eine Herausforderung.^[9] Daraus leitet sich aber auch die Konsequenz ab, dass die Enantiodifferenzierung als solche genauer studiert werden sollte. Insbesondere die Gruppe von Courtieu hat sich intensiv mit den Enantiodifferenzierungseigenschaften von Homopolyeptiden durch Betrachtung von Quadrupolkopplungen auseinandergesetzt.^[110, 131-135] Durch das Vergleichen der Polymere PBLG, PELG und PCBLL wurde schnell klar, dass der Mechanismus der Enantiodifferenzierung nicht nur mit dem Polymerrückgrat, sondern auch mit der Seitenkette des Polymers verknüpft ist. Der Grad der Enantiodifferenzierung ist so jedoch nicht vorhersagbar, sodass systematische Studien auch in Bezug auf chemische funktionelle Gruppen notwendig sind.^[112] Eine dieser Studien beinhaltete die Betrachtung von Mischungen aus PBLG und PCBLL, welche sich in der Funktionalität der Seitenkette signifikant voneinander unterscheiden. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die enantiodifferenzierenden Eigenschaften solcher Mischungen durchaus Vorteile gegenüber den einzelnen Homopolyeptiden als Phasenbilder bieten können. Durch die Zusammensetzung der Mischungen kann beispielsweise die Größenordnung der spektralen Differenzierung, die Sensitivität sowie die spektrale Auflösung gesteuert werden. Darüber hinaus konnten Informationen zur Affinität der Analytmoleküle gegenüber der beiden unterschiedlichen Homopolyptide gewonnen werden. Aufgrund der daraus resultierenden Analytenverteilung innerhalb der Mesophase ist ersichtlich, dass spezifische Analyt-Polymer-Interaktionen eine tragende Rolle bei dem Enantiodifferenzierungsmechanismus spielen. Diese kommen insbesondere in Form von van der Waals Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen vor, wobei auch π - π -Wechselwirkungen bei aromatischen Verbindungen denkbar sind.^[136] Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss der Seitenkette der Homopolyglutamate auf die Enantiodifferenzierung wurde in unserer Gruppe durch Messung von RDCs von Marx et al.^[137] und Hansmann et al.^[114-115] durchgeführt. Marx konnte im Rahmen einer „proof of principle“-Analyse nachweisen, dass die Orientierung der enantiomorphen Kombinationen von Isopinocampheol in PBLG, also z.B. (+)-IPC/PBLG und (-)-IPC/PBDG, die gleichen RDCs liefern und somit auch die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Polymer bei den enantiomorphen Fällen identisch sein müssen (siehe Abbildung 2-12). Weiterhin wurde durch Mischungen von PBLG/PBDG in verschiedenen Gewichtsanteilen gezeigt, dass auch keine der diastereomorphen Wechselwirkungen favorisiert ist und daher die Polymere PBLG und PBDG als enantiomere Alignmentmedien angesehen werden können.^[137] Bei dem Direktvergleich von PBLG und PELG konnte Hansmann feststellen, dass die enantiodifferenzierenden Eigenschaften von PELG an den untersuchten Testanalyten insgesamt größer sind. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass durch die kürzere Seitenkette eine stärkere diastereomorphe Wechselwirkung mit dem Polymerrückgrat möglich ist und daher die Enantiodifferenzierung steigt.^[114] Weiterhin untersuchte Hansmann das Polymer Poly- γ -S-2-methylbutyl-L-glutamat, welches ein zusätzliches stereogenes Zentrum in der Seitenkette trägt. Es konnte beobachtet werden, dass dieses

Stereozentrum einen Einfluss auf die Enantiodifferenzierung hat und es sogenannte *matched/mismatched* Interaktionen gibt. Es wurde beobachtet, dass die Stärke der Enantiodifferenzierung bedeutend vom Zusammenspiel der Konfiguration des Polymerrückgrats und der Seitenkettenkonfiguration abhängt.^[115]

Das Verständnis des Mechanismus der Enantiodifferenzierung und des Alignmentprozesses generell weist heute noch große Lücken auf. Um mehr über die Interaktion zwischen Analyt und Alignmentmedium lernen zu können, ist es daher von besonderem Interesse neue Wege zu finden, diese aufzuklären. Gegenstand aktueller Forschung ist daher neben der computerunterstützten Simulation und Vorhersage solcher Interaktionen auch die kontinuierliche Weiterentwicklung neuer Alignmentmedien. So sollen auch in dieser Arbeit durch gezielte Derivatisierung bekannter Systeme neue Einblicke in diese Prozesse gewonnen werden. Eine Möglichkeit Wechselwirkungen zwischen Analyt und Medium besser zu verstehen, könnte durch eine gezielte Deuterierung der Polymere gelingen. Hierzu wird im nächsten Abschnitt wird ein kleiner Überblick zu dieser Methode gegeben.

2.2.5. Deuterierungs-Studien zum Orientierungsverhalten von Homopolypeptiden

Die zentrale Fragestellung bei der Anwendung von Alignmentmedien ist meistens die dreidimensionale Struktur des Analyten. Um die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Alignmentmedium jedoch besser verstehen zu können und mehr über den Orientierungsprozess an sich zu lernen ist darüber hinaus die Struktur und die Orientierung des Alignmentmediums selbst von besonderem Interesse. Da das Anlegen eines äußeren Magnetfelds beispielsweise die Struktur des Flüssigkristalls beeinflussen kann,^[129] ist es ratsam die Untersuchungen zur Charakterisierung des Alignmentmediums ebenfalls in magnetischer Umgebung durchzuführen und dazu ist die NMR-Spektroskopie selbst das Mittel der Wahl. Dies könnte sich durch Deuterierung des Polymers und anschließender Untersuchung mittels ²H-NMR-Spektroskopie umsetzen lassen.

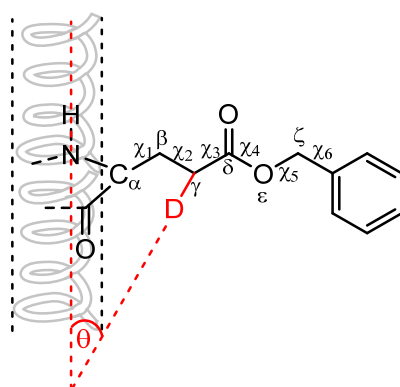


Abbildung 2-13 - Schematische Illustration der dreidimensionalen Struktur von PBLG; links: Anordnung des Polymerrückgrats innerhalb der Polymerhelix, rechts: Orientierung der Seitenkette relativ zur Helix. Abbildung reproduziert nach Abe et al.^[139]

Die Messung von Quadrupolkopplungen der Deuteriumkerne in flüssigkristallinen Phasen lassen dabei Rückschlüsse auf die Orientierungsparameter und damit auch auf die Strukturen der Polymere zu. Yamazaki und Abe waren in der Lage durch eine Deuteriumanalyse von selektiv deuteriertem PBLG den Orientierungsgrad S_{LC} in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Konzentration sowie der Temperatur zu bestimmen und die relative Orientierung der Seitenkette zu analysieren.^[138-140]

Es konnte festgestellt werden, dass das Polymerrückgrat recht starr ist. Die Orientierungsparameter der Polymerkette, welche durch die Deuterierung des Stickstoffprotons oder des α -Kohlenstoffprotons gewonnen werden, liefern den allgemeinen Orientierungsparameter S_{LC} (Gleichung 2-14) und das entsprechende Verhältnis $|\Delta\nu_{\alpha C-D}/\Delta\nu_{N-D}|$ zeigt nahezu vollständige Unabhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration oder Temperatur.

$$S_{LC} = \left\langle \frac{3\cos^2\theta_{LC}-1}{2} \right\rangle \quad \text{Gleichung 2-14}$$

$$\Delta\nu = \frac{3}{2}K_Q S = \frac{3}{2}\langle q_h \rangle S_{LC} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

$$\text{mit} \quad S \sim \left| \frac{\Delta\nu_{\alpha CD}}{\Delta\nu_{N-D}} \right| S_{LC} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

$$\langle q_h \rangle = \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)_{CD} S_{CD} = \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)_{CD} \left\langle \frac{3\cos^2\theta_{CD}-1}{2} \right\rangle \quad \text{Gleichung 2-17}$$

$$S_{LC} \neq S_{CD} \quad \text{Gleichung 2-18}$$

S	Ordnungsgrad des Flüssigkristalls
S_{LC}	Ordnungsgrad des Rückgrats (molekulare Achse/Helix)
θ_{LC}	Winkel zwischen der molekularen Achse und Magnetfeld
S_{CD}	Ordnungsgrad der Seitenkette
θ_{CD}	Winkel zwischen der C-D-Bindung (Seitenkette) und der molekularen Achse
$\Delta\nu$	Quadrupolaufspaltung
K_Q	Quadrupolkopplungskonstante des Flüssigkristalls
q_h	Quadrupolkopplungskonstante entlang der molekularen Achse
h	Planksches Wirkungsquantum
q	Element der Energiefeldtensor
Q	Kernquadrupolmoment

Im Gegensatz dazu kann eine Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel bei den Quadrupolaufspaltungsmessungen von Deuteriumkernen der Seitenkette beobachtet werden. Für die C-D-Bindungen der Seitenkette kann durch die Quadrupolaufspaltung eine Winkelabhängigkeit relativ zur α -helikalen Achse aufgestellt werden (Gleichung 2-17). Dabei ist zu beachten dass der Ordnungsgrad des Rückgrats S_{LC} nicht mit dem Ordnungsgrad der Seitenkette S_{CD} verwechselt werden darf (Gleichung 2-18), da S_{CD} direkt von S_{LC} abhängt. Der Winkel θ_{LC} beschreibt die relative Neigung der N-D-Bindung oder auch der C_{α} -D-Bindung zur molekularen Achse, also die relative Orientierung zum Stäbchens (das Verhältnis $|\Delta\nu_{\alpha C-D}/\Delta\nu_{N-D}|$ dient als Skalierungsfaktor; Gleichung 2-16). Der Winkel θ_{CD} beschreibt dann wiederum die Neigung relativ zur N-D-Bindung (Beispielhaft für die C_{γ} -D-Bindung in rot in Abbildung 2-13

dargestellt). Durch diese Abhängigkeiten ist es möglich die Flexibilität der Seitenkette zu beschreiben. Die relative Orientierung der Seitenkette von PBLG konnte somit durch RIS-Simulationen (engl. *rotational isomeric state*) ermittelt werden. Über das Verhältnis aus der Quadrupolaufspaltung des jeweiligen deuterierten PBLG-Derivats und dem Orientierungsparameter des Polymerrückgrats konnten die denkbaren Geometrien anhand der individuell drehbaren Bindungen statistisch berechnet werden. Es zeigte sich, dass für PBLG in Chloroform und Dioxan die „*all-trans*“-Konformation der Torsionswinkel χ_1 - χ_5 (vgl. Abbildung 2-13) bevorzugt vorliegt.^[139]

Mit dem gleichen Ansatz konnte auch der temperaturabhängige Helix-Helix-Übergang von Poly(β -phenethyl-L-aspartat) (PPLA) mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.^[141-142] Während die Quadrupolausspaltung $\Delta\nu_{\text{N-D}}$ über den untersuchten Temperaturbereich konstant bleibt, kann eine abrupte Änderung im Temperaturbereich zwischen 75-80°C bei der Quadrupolausspaltung $\Delta\nu_{\beta\text{C-D}}$ sowie allen anderen Quadrupolaufspaltungen der C-D-Bindungen der Seitenkette beobachtet werden. Aufgrund dieser Beobachtungen konnte geschlossen werden, dass die Konfiguration der stereogenen Zentren des Rückgrats erhalten bleibt und die Orientierung der N-D-Bindung in beiden Helixzuständen nahezu identisch ist. Der Übergang und die Inversion des Helixdrehsinns muss folglich also mit einer Änderung der Seitenkettenkonformation zusammenhängen ohne dabei die nematische Anordnung des Flüssigkristalls zu stören. Der Ablauf des Helix-Helix Übergangs wurde durch RIS-Berechnungen abgeschätzt und steht im Einklang mit MD-Simulationen von der Gruppe von Scheraga.^[143-145] Der Mechanismus der Helixinversion wird als reißverschlussähnlicher Prozess beschrieben, bei dem lediglich drei Monomereinheiten ausgehend vom N-Terminus des Polymers entlang der Kette den Drehsinn der α -Helix verändern. Der Energieunterschied zwischen der links- und rechtshändigen Form der Helix ist bei PPLA deutlich geringer als bei PBLG. Daraus schließen die Autoren (ohne Kenntnis der Inversionsbarriere), dass ein solcher Helix-Helix-Übergang bei PBLG-Systemen nicht zu erwarten ist.^[143]

2.3. Neue NMR-Experimente zur Ermittlung von Strukturinformationen

In den vorangehenden Kapiteln sind die wichtigsten Grundlagen für die Strukturaufklärung im Rahmen von NMR-Studien im Hinblick auf die Bestimmung der Konfiguration und Konformation aufgezeigt. Im Folgenden soll nun ein Überblick über verschiedene NMR-Experimente aufgezeigt werden mithilfe derer diese strukturelevanten Informationen extrahiert werden können. Prinzipiell kann für die Messung anisotroper Parameter jedes Experiment verwendet werden, welches auch für die Analyse der isotropen Probe verwendet wird. Gerade aber die Sensitivität kann bei der Messung von anisotropen Proben eine Herausforderung darstellen. Darüber hinaus können im anisotropen Fall die Signale im ^1H -Spektrum sehr breit werden, wodurch eine Feinaufspaltung der Multipletts häufig nicht mehr erreicht wird. Somit kann die Verwendung von komplexeren beziehungsweise abgewandelten NMR-Pulssequenzen hilfreich bei der Lösung verschiedener Fragestellungen sein.

Eine sehr wichtige Größe in der Analyse der dreidimensionalen Struktur ist sicherlich die skalare Kopplungskonstante. Für kleine Moleküle in isotroper Lösung mit einfachen Kopplungsmustern können die homonuklearen skalaren Kopplungskonstanten oft auch aus dem Standard eindimensionalen ^1H -NMR-Experiment anhand der Aufspaltung der Multipletts extrahiert werden. Für eine Strukturaufklärung – speziell in anisotroper Lösung – ist es aber oft von besonderem Interesse, dass sowohl der Betrag als auch das Vorzeichen so genau wie möglich bestimmt werden, sodass die Verwendung von zweidimensionalen Experimenten sinnvoller ist. Ein geeignetes Experiment für die Messung von (isotropen, skalaren) Kopplungskonstanten ist das E.COSY Experiment, welches in der Regel für Spinsysteme mit drei koppelnden Spins eingesetzt wird.^[146-148] Es kann die relativen Vorzeichen der Kopplungen liefern, die Auswertung wird aber aufwendiger, da bei mehr als drei koppelnden Spins die Kopplungsmuster kompliziert werden.

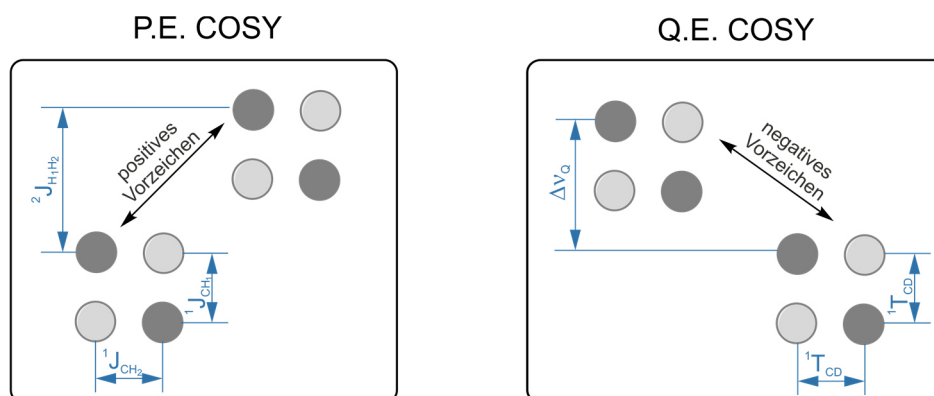


Abbildung 2-14 - Schema zu einem typischen Kopplungsmuster des P.E. COSY- beziehungsweise Q.E. COSY-NMR-Experiments.^[149-150]

Es gibt zahlreiche Abwandlungen des Prinzips, wobei an dieser Stelle insbesondere das heteronukleare P.E.COSY-Experiment vorgehoben wird.^[149] Bei Betrachtung einer $-\text{CH}_2$ -Gruppe

wird Magnetisierung von dem aktiven Proton auf ein anderes übertragen und der Spinzustand des passiven Protons bleibt erhalten, wodurch neben der $^1J_{\text{CH1}}$ – auch die $^1J_{\text{CH2}}$ – und $^2J_{\text{H1H2}}$ –Kopplung sowie das Vorzeichen extrahiert werden können (Abbildung 2-14 links). Eine weitere Erweiterung des P.E.COSY Prinzips wird zur Messung von Quadrupolkopplungen in dem Q.E.COSY Experiment angewendet.^[150] Die Abwandlung beruht darauf, dass zwei separate Kerne mit Spin $\frac{1}{2}$ näherungsweise mit den Übergängen eines Spin 1 Kerns gleichgesetzt werden. So kann anstelle der $^2J_{\text{HH}}$ Kopplung die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ abgelesen werden (Abbildung 2-14 rechts).

Überlagern Signale oder ist das Spinsystem zu groß, wird die Analyse kompliziert. Eine Alternative zur Messung von H-H-Kopplungskonstanten bietet das erst kürzlich entwickelte PSYCHEDELIC-Experiment sowie entsprechende Abwandlungen davon.^[151-152] Das Messprinzip bei diesen Experimenten beruht darauf, dass homonukleare Kopplung in einer Dimension mittels sogenannter *pure shift* Methoden unterdrückt werden und sich in einer anderen entwickeln. Die Kopplung kann auch bei überladenen NMR-Spektren in einer Art *J*-modulierten Experiment abgelesen werden. Durch selektive Refokussierung ist es möglich individuelle Kopplungskonstanten eines angeregten Protons zu seinen Kopplungspartnern zu erhalten. Hier können die Kopplungskonstanten direkt in der *F1*-Dimension abgelesen werden (Abbildung 2-15). Es wird im AK Thiele derzeit in Kooperation mit D. Sinnaeve untersucht inwieweit sich das PSYCHEDELIC-Experiment zur Extraktion von H-H-RDCs eignet.^[153]

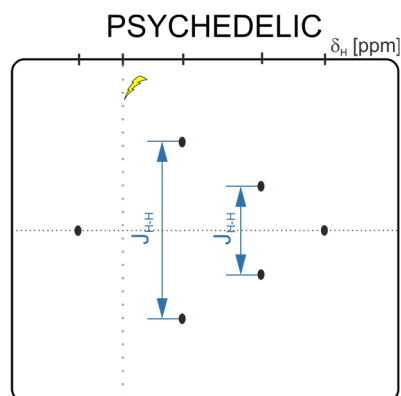


Abbildung 2-15 – Schema zu einem typischen Kopplungsmuster des PSYCHEDELIC Experiments.^[151-152]

Wird eine Analyse in anisotroper Lösung zur Strukturaufklärung kleiner organischer Moleküle gewählt, werden typischerweise zuerst die $^1D_{\text{C-H}}$ -Kopplungen betrachtet. Hierzu eignen sich Protonen gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren. Auch hier kann ein 1D- ^{13}C -Experiment verwendet werden, jedoch bieten Varianten des zweidimensionalen HSQC-Experiments die bereits oben genannten Vorteile. Hierzu häufig verwendet wird das CLIP- beziehungsweise CLAP-HSQC-Experiment, bei der die Kopplung in der *F2*-Dimension abgebildet wird.^[154] Es unterscheidet sich von konventionellen *F2*-gekoppelten HSQCs durch veränderte Wartezeiten im INEPT-Block und einem zusätzlichen 90° Puls auf Kohlenstoff direkt vor der Aufnahme des FIDs. Dadurch werden

dispersive Phasenfehler, welche hauptsächlich durch Antiphasen-Kohärenzen aufgrund von Kopplungskonstanten die vom gewählten INEPT-Delay abweichen, hervorgerufen werden, vermieden. Dies behebt nicht das Problem von Phasenfehlern durch große (dipolare) Protonen-Protonen-Kopplungen. Je nach Analyt können die Phasenfehler aus H-H-Kopplungen, beispielsweise bei stärker koppelnden diastereotopen Protonen, auch mit der CLIP-Pulssequenz auftreten. Abhilfe kann hier das *perfectCLIP* durch zusätzliche Modulationen der INEPT Module schaffen.^[155]

Eine Alternative bilden F1-gekoppelte Spektren mit G-BIRD Modul.^[156] Der G-BIRD Filter bewirkt, dass die weitreichenden Kopplungen eliminiert und nur noch die heteronukleare Kopplung über eine Bildung messbar werden. Da die Aufspaltung der Signale hier in der anderen Dimension liegt, können so beispielsweise auch Signale, die bei den CLIP-HSQC-Spektren in der Kohlenstoffdimension überlagern, getrennt werden. Zusätzlich kann die Auflösung und damit die Sensitivität durch einen Skalierungsfaktor gesteuert werden.

Long-range Kopplungen können beispielsweise mit den J-HMBC,^[157] HETLOC^[158-159] oder HECAD-Experimente^[160] bestimmt werden. Während die $^1J_{CH}$ -Kopplungen immer positiv sind, ist die Bestimmung des Vorzeichens bei weitreichenden Kopplungen notwendig. Bei der RDC-Analyse gibt es zwar die Möglichkeit, durch Permutation das Vorzeichen während der Fitting-Prozedur vorhersagen zu lassen, eine experimentelle Bestimmung ist aber vorzuziehen. Dies kann zum Beispiel durch das P.E.HSQMBC Experiment durchgeführt werden.^[161] Die jeweilige Funktionsweise und die Vor- und Nachteile der genannten Experimente zur Bestimmung von *long-range* Kopplungen sei aufgrund der eingeschränkten Relevanz für die vorliegende Arbeit der Literatur zu entnehmen.

Abschließend anzumerken sei außerdem, dass die Strukturaufklärung mit RDCs umso verlässlicher wird, je genauer der Orientierungstensor bestimmt ist. Dazu beitragen kann insbesondere eine hohe Anzahl von möglichst präzise bestimmten RDCs. Bei kleinen Molekülen mit vielen parallelen Bindungen ist es denkbar, dass die Anzahl unterschiedlicher RDCs mit neuem Informationsgehalt bei Betrachtung von $^1D_{CH}$ -Kopplungen recht gering ist, sodass die Messung von *long-range* Kopplungskonstanten notwendig wird. Kopplungskonstanten, welche über die direkte Kopplung ($^1J_{C-H}$ ca. 120-220 Hz) hinausgehen, sind insgesamt etwa eine (2J -, 3J -Kopplungen ca. 0-30 Hz) oder bei Fernkopplungen ($>^4J$ ca. 0-3 Hz) auch zwei Größenordnungen kleiner. Auch der Betrag der RDCs bei schwacher Orientierung sollte in dieser Größenordnung liegen. Damit die präzise Messung auch von relativ kleinen Kopplungskonstanten möglich ist, ist daher eine hohe Auflösung gefragt, welches oft nur durch die Aufnahme von vielen F1-Inkrementen und dementsprechend langen Messzeiten realisierbar ist.

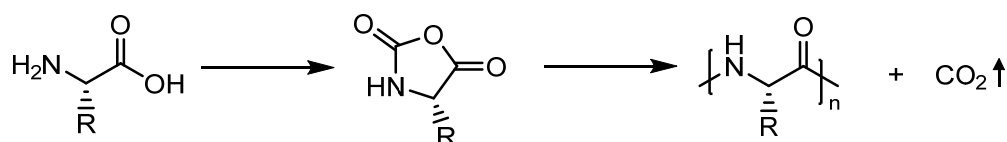
2.4. Homopolyptide als Basis für Alignmentmedien

Der Einsatz von Alignmentmedien zur Strukturaufklärung auch für kleine organische Moleküle hat in den vergangenen Jahren stetig zugenommen.^[7, 162-164] Neben der Bestimmung der Relativkonfiguration von synthetischen Verbindungen und Naturstoffen oder Studien zu Konformationen können durch Einsatz von chiralen Alignmentmedien auch Enantiomere unterschieden oder Enantiomerenüberschüsse bestimmt werden. Insbesondere die Homopolyptide als Polymerklasse haben sich hierfür bewährt und werden daher im Folgenden näher betrachtet.

Eine der wahrscheinlich wichtigsten Eigenschaften von Homopolyptiden ist die Möglichkeit der Selbstanordnung zu geordneten Sekundärstrukturen. Während einige Homopolyptide basierend auf z.B. Glycin, Valin, Serin oder Threonin ausschließlich β -Faltblattstrukturen ausbilden, liegen die Homopolyptide von Leucin, Phenylalanin oder Tyrosin bei ausreichender Polymerkettenlänge in α -helikaler Form vor.^[165-166] Wie bereits im Abschnitt 2.2.4 erwähnt bilden der γ -Benzyl-Ester der Glutaminsäure (PBLG) sowie dessen Konstitutionsisomer Poly- β -phenyl-L-asparaginsäure (PPLA) α -helikale Strukturen aus, die durch ihre Formanisotropie als starres Stäbchen eine Grundlage zur Ausbildung von LLC-Phasen schaffen.^[165, 167-168] Durch Modifikation der Seitenkette oder auch der Synthese von synthetischen Copolymeren konnte mitunter die Stabilität der Sekundärstrukturen stabilisiert werden oder auch die Eigenschaften so verändert, dass eine Vielzahl verschiedener Applikationen möglich werden. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich daher mit der Synthese von Homopolyptiden und anschließend mit einigen ausgewählten Literaturberichten verschiedener Polymere, die durch ihre Eigenschaften interessant für die Entwicklung neuartiger Alignmentmedien sind. Das Hauptaugenmerk wird auf die Homopolyglutamate gelegt.

2.4.1. Synthese von Homopolyptiden

Die Synthese von Homopolyptiden kann ausgehend von einem Aminosäurederivat durch die Umsetzung zu dem entsprechenden *N*-Carboxyanhydrid (NCA) über anschließende ringöffnende Polymerisation realisiert werden (siehe Schema 2-1).^[169-170]



Schema 2-1 – Reaktionsschema zur Herstellung von Polypeptiden ausgehend von einem Aminosäurederivat über das NCA.

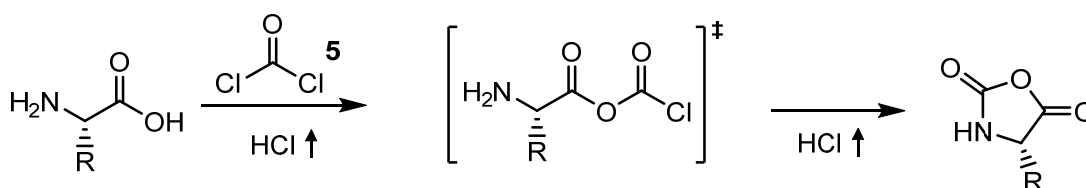
Mit dieser Methode können die Polymere in hoher Ausbeute hergestellt werden sowie ein hohes Molekulargewicht erzielt werden.^[171] Darüber hinaus findet während der Polymerisation keine

Racemisierung statt, was die enantiomerenreine Synthese der Homopolypeptide in D und L-Konfiguration gewährleistet und damit zu einhändig α -helikalen Strukturen führt.^[169]

Herstellung des NCAs

Die Reaktion wurde bereits im Jahr 1906 von Hermann Leuchs beschrieben weshalb *N*-Carboxyanhydride zu dessen Ehren auch den Namen „Leuchs Anyhydride“ tragen.^[172-174] Seitdem erschienen unzählige Publikationen vor allem zur Synthesestrategie funktioneller NCA Monomere als auch zur anschließenden Polymerisation, bei der viele unterschiedliche Wege zur Initiation möglich sind.

Als sehr bewährte Methode zur Herstellung von NCAs hat sich die Phosgenierung der Aminosäure oder eines Aminosäurederivats herausgestellt (vgl. Schema 2-2). Als Phosgenquelle kann dazu Diphosgen bzw. Triphosgen,^[175-176] gasförmiges Phosgen **5**^[177-178] oder in organischen Lösungsmitteln gelöstes Phosgen **5**^[179] verwendet werden. Gerade letztere Methode bietet den Vorteil, dass diese als Maßlösung im Chemikalienfachhandel erhältlich ist, die Zugabe gut gesteuert werden kann und als Nebenprodukt lediglich zwei Äquivalente HCl entstehen, die während der Aufarbeitung in der Regel einfach entfernt werden können. Die gute Handhabbarkeit macht diese Methode zum Mittel der Wahl im Rahmen dieser Arbeit.



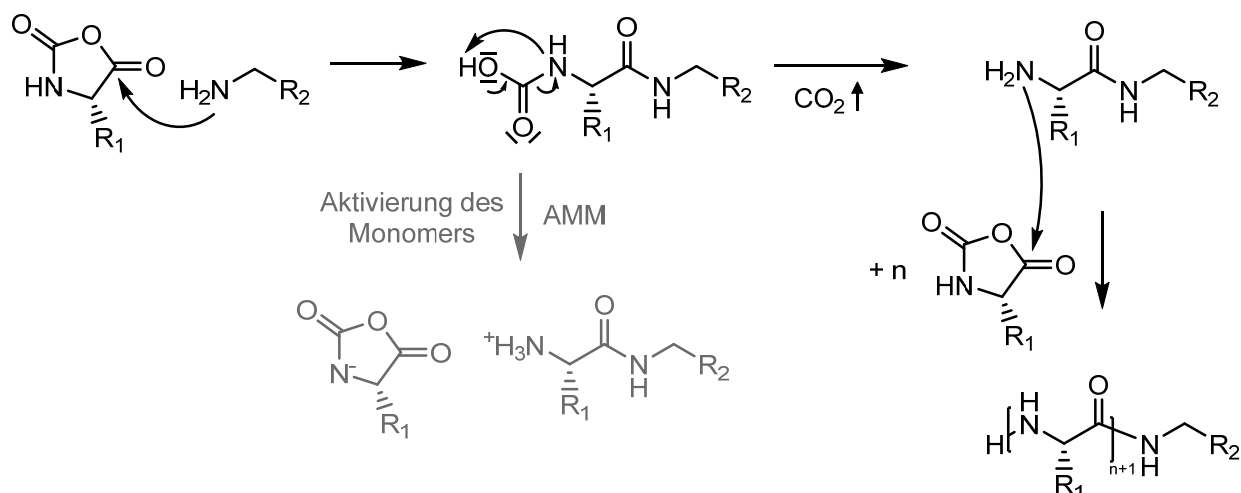
Schema 2-2 – Umsetzung einer Aminosäure mit Phosgen zum NCA.^[178]

Voraussetzung für die erfolgreiche weitere Umsetzung zum Polymer ist eine hohe Reinheit des NCAs. Durch die Polymerisationsführung über eine lebende Polymerisation ist diese recht empfindlich gegenüber Verunreinigungen, insbesondere gegenüber elektrophilen Kontaminationen.^[180-181] So ist es notwendig – auch wegen der Hydrolyseempfindlichkeit oder unkontrollierten Selbstpolymerisation des NCAs – unter inerten Bedingungen in trockenen Lösungsmitteln zu arbeiten. Die Aufreinigung erfolgt klassischerweise je nach Wahl der Aminosäure und der damit verbundenen Löslichkeit durch mehrmalige Umkristallisation aus polaren (Ethylacetat, THF, Dichlormethan) oder unpolaren (*n*-Hexan, Diethylether) Lösungsmitteln.^[181] Die Kristallisation durch langsames Überschieben einer NCA-Lösung mit einem Nicht-Lösungsmittel hat sich weiterhin als sehr geeignet herausgestellt.^[111] Ist das NCA nicht gut kristallisierbar, werden andere Aufarbeitungsweisen notwendig. Eine als unkonventionell beschriebene Methode ist das Waschen des NCAs bzw. das Extrahieren der Lösung mit eiskaltem Wasser oder Natriumhydrogencarbonatlösung, da bei niedriger

Temperatur die Reaktivität des NCAs gegenüber Wasser gering ist.^[182] Weiterhin können NCA-Lösungen in beispielsweise THF über Celite oder anderen aktive Materialien filtriert werden, um Verunreinigungen abzutrennen.^[183-184] Auch eine inerte Säulenchromatographie erreicht eine gute Reinheit der NCAs als Ausgangsmaterial zur Herstellung hochmolekularer Polymere.^[115, 185]

Polymerisation zu Homopolypeptiden

Die ringöffnende Polymerisation von NCA-Monomeren ist eine gut untersuchte Route zur Herstellung der synthetischen Polypeptide.^[169, 171, 181] Zahlreiche Arbeiten haben sich mit der Aufklärung und Charakterisierung der Mechanismen der Polymerisation befasst. Prinzipiell wird zwischen drei verschiedenen Polymerisationsmethoden basierend auf den verwendeten Initiatoren unterschieden. Die meistgenutzten Initiatoren sind nukleophile oder basische Initiatoren. Die Verwendung primärer Amine als Nukleophil verlaufen typischerweise nach dem *normal amine mechanism* (NAM). Der Initiierungsschritt erfolgt über den direkten nukleophilen Angriff an das NCA mit anschließender Abspaltung von Kohlenstoffdioxid aus der Carbonsäure. Die so entstehende freie Aminogruppe der aktiven Kette kann dann wiederum durch einen Angriff eines weiteren NCA-Moleküls das Kettenwachstum ermöglichen (vgl. Schema 2-3).^[186-188]

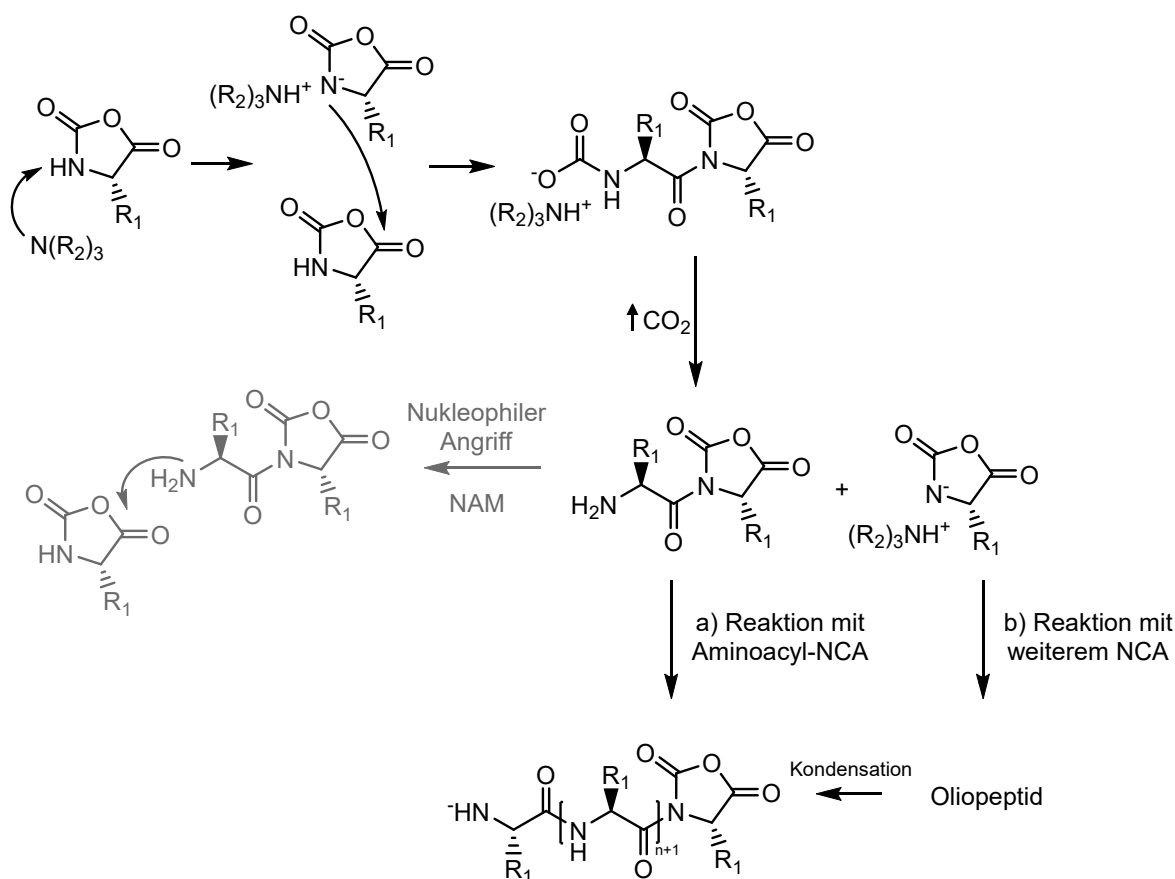


Schema 2-3 – Verlauf der Polymerisation nach dem NAM durch Initiierung mit einem primären Amin.

Wird eine Base (z.B. Triethylamin) als Initiator verwendet verläuft die Polymerisation überwiegend nach dem *activated monomer mechanism* (AMM). Hierbei wird zunächst das NCA durch Deprotonierung aktiviert und liegt als anionisches Kettenstartmolekül vor. Dieses kann anschließend als Nukleophil ein weiteres Monomer angreifen, wobei die Triebkraft des Kettenwachstums die jeweilige Abspaltung von Kohlenstoffdioxid darstellt (vgl. Schema 2-4).^[189-190] Das entstehende Aminoacyl-NCA kann dann erneut von einem Kettenstartmolekül angegriffen werden, wodurch das Kettenwachstum entsteht (Weg a) Schema 2-4). Gleichzeitig kann das Kettenstartmolekül aber auch eine neue Kette aufbauen (Weg b) Schema 2-4). Durch

Kondensation der entstehenden Oligopeptide entstehen hochmolekulare bzw. langkettige Polymere. Angemerkt werden kann hier, dass der AMM durch eine schnellere Fortpflanzungsrate insgesamt zu höheren Molekulargewichten im Vergleich zum NAM beiträgt.^[191]

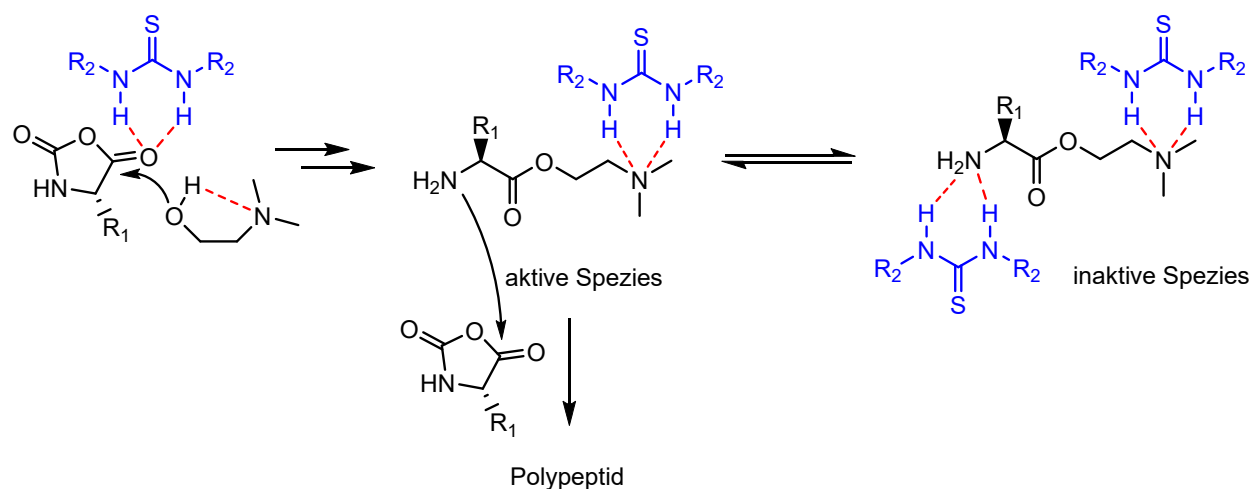
Beide hier beschriebenen Mechanismen können jeweils als Nebenreaktion zueinander auftreten. Dies hängt maßgeblich vom Verhältnis der Nukleophilie zur Basizität der eingesetzten Monomere sowie der Initiatoren ab. Dadurch ist die Kontrolle der Polymerisation nicht immer gegeben. Es können mit tertiären Amin-Initiatoren jedoch Polymere mit relativ hohen Molekulargewichten (ca. 10^6 g/mol) erhalten werden, wobei die Molmassenverteilung auch bei guten Reaktionsbedingungen recht breit ist.



Schema 2-4 - Verlauf der Polymerisation nach dem AMM durch Initiierung mit einem tertiären Amin als Base.

Eine elegante Strategie der Reaktionsführung, um möglichst kontrollierte Polymerisationen zu erhalten, ist es die Reaktion so zu steuern, dass sie über den NAM abläuft und gleichzeitig die Nebenreaktionen des AMM durch geeignete Zusätze unterdrückt werden. Das Initiatorsystem nach Zhao ET AL. verbindet beispielsweise die Aktivierung des NCAs über Wasserstoffbrückenbindung über ein Thioharnstoffderivat mit gleichzeitiger Deaktivierung des entstehenden endständigen Amins, sodass nur der eingesetzte Initiator DMEA, nicht aber die Endgruppen der wachsenden Kette die Kettenfortpflanzung bewirken können (siehe Schema

2-5).^[192] Über diese Reaktionsführung wird damit ein Reservoir an inaktiven Monomer gebildet, welches im Reaktionsverlauf über Gleichgewichtsreaktionen freigesetzt wird.



Schema 2-5 - Kontrollierte Polymerisation durch Einsatz eines Thioharnstoffderivats (blau) als Organokatalysator. Die Wasserstoffbrückenbindungen (rote gestrichelte Bindungen) können einerseits aktivierend (O-H) und andererseits desaktivierend (N-H) wirken.

Eine alternative Polymerisationsroute, die darüber hinaus in der Lage ist die Kettenlänge sowie die Polydispersivität zu steuern, ist die Reaktionsführung durch eine lebende Polymerisation. Prinzipiell könnte die ringöffnende Polymerisation nach dem AMM und NAM-Mechanismen auch als lebende Polymerisation betrachtet werden, wird aber aufgrund der vorherrschenden Nebenreaktionen, dem Einfluss der Lösungsmittel oder Verunreinigungen nicht als solche klassifiziert.^[171] Lebende Polymerisationen zur kontrollierten Synthese von Homopolypeptiden sind auch heute noch Gegenstand aktueller Forschung. Zahlreiche Beispiele werden in der Literatur beschrieben, bei denen es häufig darum geht, die Polymerisationen zu steuern.^[171] Zur besseren Übersicht werden an dieser Stelle nur die folgenden zwei Initiatorsysteme beispielhaft hervorgehoben.

Der Einsatz von Übergangsmetall-Komplexen basierend auf Nickel(0) und Cobalt(0)-Spezies als Initiatoren ermöglichte 1997 durch Deming erstmals die Synthese von (Co-)Polymeren mit vorhersagbaren Molekulargewichten bei schmaler Molmassenverteilung.^[193] Der Initiierungsschritt verläuft laut postulierten Mechanismus über eine oxidative Addition der Anhydridbindung des NCAs an das Metallzentrum, wobei durch Reaktion mit einem zweiten NCA ein metallzyklischer Komplex entsteht. Durch Angriff eines dritten NCAs und anschließender Protonenumlagerung entsteht die aktive Spezies, an der das Kettenwachstum stattfindet (vgl. Schema 2-6).^[194] Die Anzahl der aktiven Spezies kann direkt über das Monomer zu Initiatorverhältnis gesteuert werden, wodurch gleichzeitig auch die Kettenlänge bestimmt wird. Die eingesetzten Nickel(0) und Cobalt(0)-Spezies sind im Vergleich zu klassischen Initiatoren wie Aminen recht empfindlich, sodass zusätzliche Sorgfalt in Bezug auf die Reaktionsbedingungen gelegt werden muss.

gerade durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Substituenten oder Substituenten mit anderer Löslichkeit auftreten kann. Darüber hinaus können einige funktionelle Gruppen die Polypeptidsynthese stören, sodass eine nachträgliche Modifikation sinnvoll sein kann. Ist der Umsatz bei der polymeranalogen Umsetzung nicht vollständig, kann dies jedoch zu unerwünschten Eigenschaften des Polymers führen. Um eine hohe Effizienz der polymeranalogen Umsetzung zu erzielen, empfiehlt sich daher der Einsatz von „Click“-Chemie-Reaktionen, was andererseits die Substratbreite etwas einschränkt. Für die ausführliche Darstellung der Vor- und Nachteile beider Methoden sowie vieler Beispiele sei an dieser Stelle auf den genannten Übersichtsartikel und den darin enthaltenen Quellen verwiesen.^[195] Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Funktionalisierung der Monomere gewählt.

2.4.2. Mesogene Seitenketten in Homopolypeptid-Polymeren

Bei der Betrachtung von Polymeren, die flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen, werden grundsätzlich zwei Typen unterschieden. Je nachdem wie das Mesogen in das Polymer eingebracht ist wird unterschieden zwischen Hauptkettenpolymeren (MC-LCP, engl. *main chain liquid crystal polymer*) und Seitenkettenpolymeren (SC-LCP, engl. *side chain liquid crystal polymer*).^[196] Weiterhin werden diese zwei Typen nochmals eingeteilt, ob die Anordnung der Mesogene longitudinal oder lateral ausgerichtet ist (vgl. Abbildung 2-16).

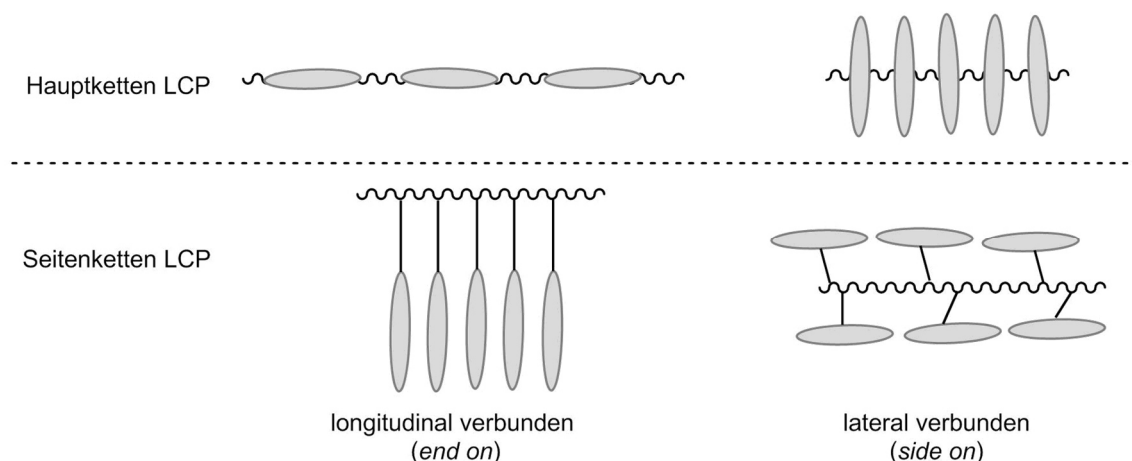


Abbildung 2-16 - Schematische Illustration des generellen Aufbaus von Flüssigkristallinen Polymeren.

Die Kombination dieser beiden Typen, nämlich das Einbringen von Mesogenen in der Seitenkette solcher Hauptketten-LCPs ist eine Möglichkeit die Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen zu beeinflussen. Die oben besprochenen Homopolypeptide wie beispielsweise PBLG bilden durch das relativ starre Rückgrat und deren Anordnung als α -Helix stäbchenförmige Mesogene in Lösung aus und können daher den MC-LCP zugeordnet werden. Dieses starre Rückgrat bewirkt aber auch, dass sich die Polymere bei höheren Temperaturen in der Regel zersetzen bevor sie schmelzen.^[195] Für verschiedene Anwendungen ist eine Schmelzverarbeitung von Interesse und

so entstand die Motivation zur Realisierung von thermotropen Polypeptiden. Dies konnte beispielsweise durch die Gruppe von Watanabe auf zwei unterschiedlichen Wegen gelöst werden: die Modifikation der Seitenkette durch lange Alkylketten (**9a-e** und **10**) oder durch ein zusätzliches Mesogen in der Seitenkette (**8**).^[197-199] Auch für die in para-Stellung substituierten Alkylether des PBLGs konnten thermotrope LC-Phasen beobachtet werden (**11a-b**).^[200] Weiterhin berichteten Guillermain ET AL. (**7**) und Schaefer ET AL. (**6a-c**) von thermotropen Polypeptiden basierend auf Polylysinen mit mesogenen Seitenkettenmodifikationen, bei denen die flüssigkristalline Anordnung sowohl durch die Hauptkette als auch die Seitenkette beeinflusst werden kann.^[201-202] In Abbildung 2-17 wird eine Übersicht der Strukturen, die thermotrope Flüssigkristalle ausbilden, gegeben.

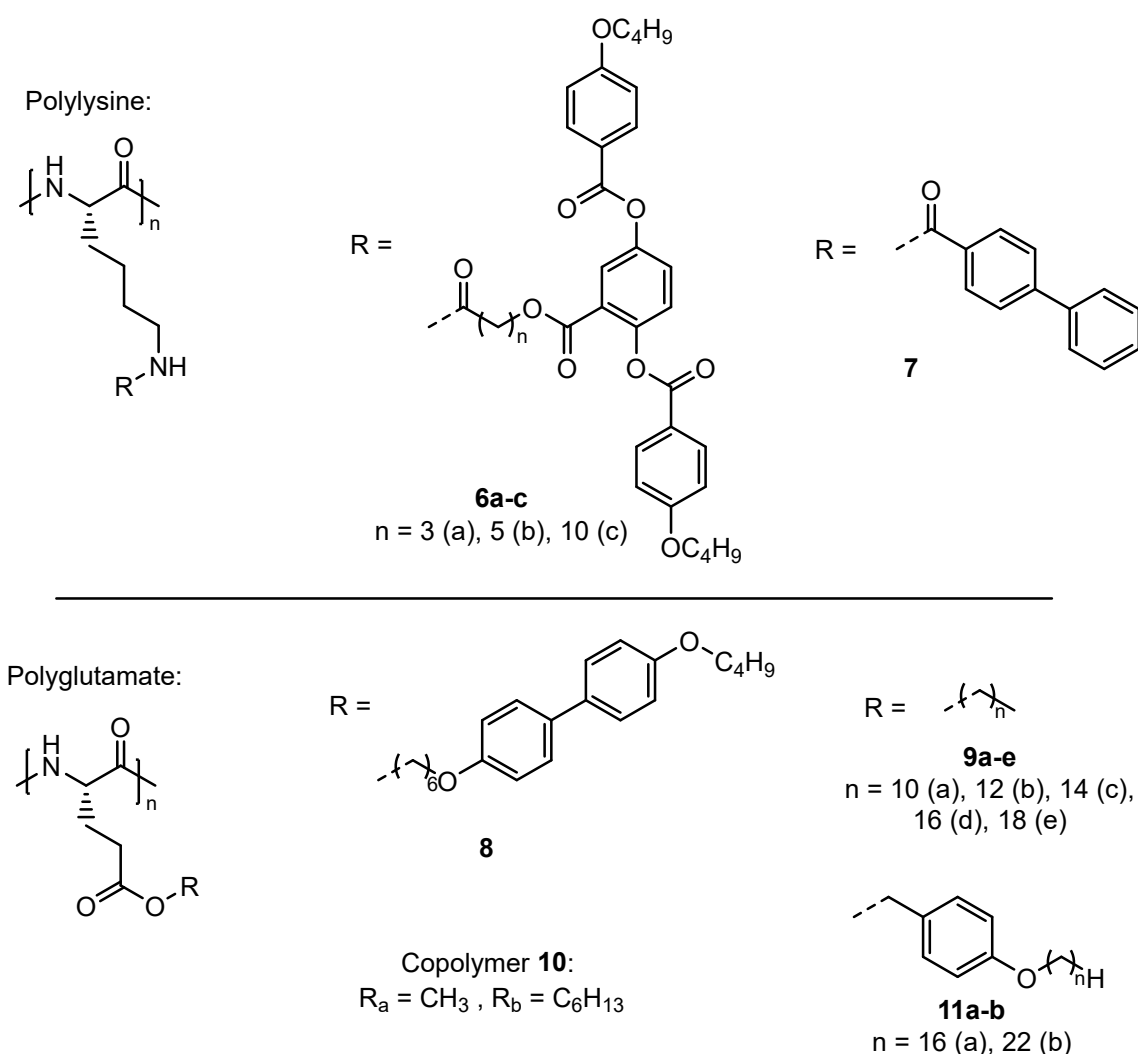


Abbildung 2-17 - Übersicht der Strukturen einiger ausgewählter thermotroper Flüssigkristalle basierend auf Homopolypeptiden.

Die Art wie Mesogene in der Seitenkette angebracht sind, kann die Eigenschaften des Flüssigkristalls maßgeblich beeinflussen. Von Finkelmann ET AL. wurde erstmals der Einfluss der Verbindung zwischen Seitenkette und Hauptkette bei longitudinal verbundenen SC-LCP

betrachtet.^[203] Ist das Mesogen direkt mit der Hauptkette verbunden kann die parallele Anordnung der Mesogene verhindert werden. Der Einbau flexibler *Spacer*-Gruppen (engl. für: Abstandhalter) sorgt für eine Entkopplung der Polymerkette von der Seitenkette, sodass das flüssigkristalline Verhalten weiterhin verbessert werden kann.

Ein Homopolypeptid, welches mesogene Einheiten in der Seitenkette besitzt ist das Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-L-glutamat (PBPMGL, L-12 siehe Abbildung 2-18). Dieses Polymer ist bereits seit 1974 literaturbekannt. Feijen ET AL. beschrieben die Synthese und untersuchten die Stabilität in Lösung und das Viskositätsverhalten im direkten Vergleich zu PBLG.^[204] Hierbei konnte festgestellt werden, dass die in helikogenen Lösungsmitteln erhaltene Helix von PBPMGL etwas weniger stabil, jedoch das Verhalten insgesamt dem von PBLG ähnlich, ist.

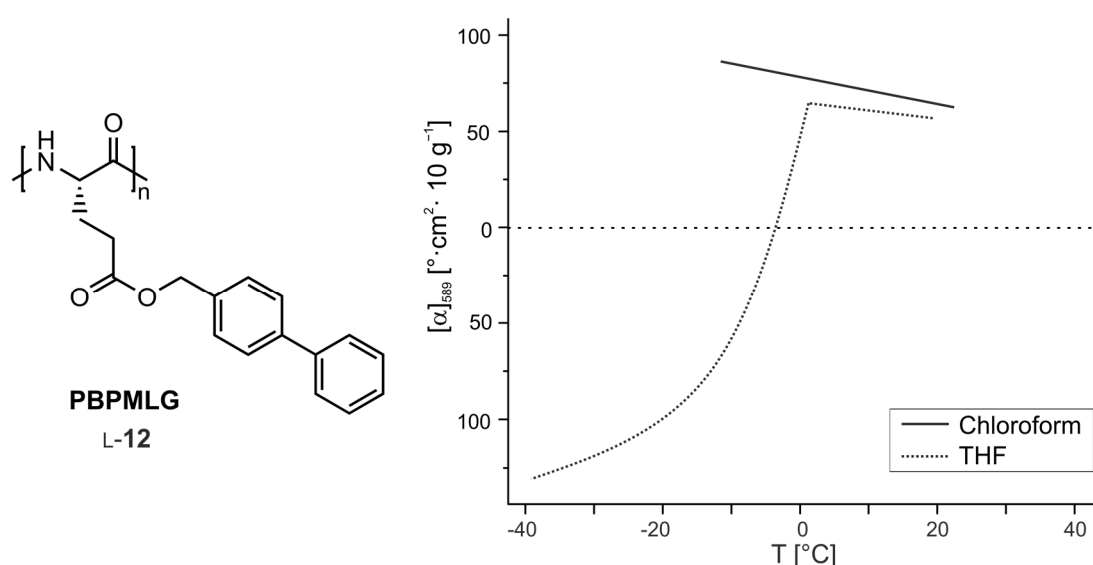


Abbildung 2-18 - Struktur von Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-L-glutamat (PBPMGL, 12) und Abhängigkeit des spezifischen Drehwerts in Anhängigkeit der Temperatur für Lösungen von PBPMGL in Chloroform und THF. Die Abbildung rechts wurde anhand von „Figure 1“ aus der Veröffentlichung reproduziert und kann daher von den absoluten Werten abweichen.^[205]

Die Gruppe um Green untersuchte in den 90er Jahren das Polymer erneut im Hinblick auf seine optischen Eigenschaften und das Aggregationsverhalten. Es konnte beobachtet werden, dass abhängig vom Lösungsmittel eine plötzliche Änderung der optischen Aktivität mit der Temperatur stattfindet, was sie im Zusammenhang mit konformellen Änderungen des Polymers beziehungsweise der Biphenylachse der Seitenkette setzten (vgl. Abbildung 2-18).^[206] Dabei wurde festgestellt, dass eine Thermoresponsivität in THF zu beobachten ist, während sich in Chloroform der Drehwert nur stetig bei Temperaturabsenkung zunimmt. Durch quantenchemische Rechnungen wurde postuliert, dass die linkshändige Verdrehung der Seitenkettenkonformation der Biphenylgruppe bevorzugt vorliegt, welche wahrscheinlich durch die Konfiguration der Hauptkette des Polymers beeinflusst wird.^[207] Beide Konformationen der axialen Chiralität weisen aber nur kleine Energiedifferenzen auf, sodass das Polymer je nach äußeren Einflüssen wie Lösungsmittel oder Temperatur in der anderen Konformation vorliegen

kann. In einer späteren Veröffentlichung führten Yue ET AL. das thermoresponsive Verhalten von PBPMLG durch Lichtstreuungsmessungen auf Assoziationsverhalten zurück, wobei die Ketten bei geringeren Löslichkeitsbedingungen, hervorgerufen durch Temperaturreduktion, spontan parallel aggregieren.^[205] In der Veröffentlichung wird außerdem angedeutet, dass dieses Verhalten durch einen Phasenübergang wie bei einer flüssigkristallinen Phase erklärt werden könnte und PBPMLG eine lyotrope cholesterische Phase ausbildet, jedoch sind keine weiteren Informationen zu den flüssigkristallinen Eigenschaften verfügbar. Anhand der Datenlage in den verfügbaren Veröffentlichungen ist daher nicht final geklärt, welcher Grund für die Thermoresponsivität vorliegt. Ist das thermoresponsive Verhalten auch auf das lyotrope flüssigkristalline Verhalten übertragbar, könnte dessen Anwendung als Alignmentmedium interessant sein und soll daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.



3. Aufgabenstellung

Die Methodik der NMR-basierten Strukturaufklärung durch anisotrope Parameter verspricht bereits heute eine große Bandbreite von Strukturaufklärungsproblemen von kleinen organischen Molekülen lösen zu können.^[5, 34, 48] Die Entwicklung neuer Alignmentmedien ermöglicht einerseits eine zunehmende Substratbreite sowie eine höhere Kompatibilität mit unterschiedlichsten Analyten aber auch die Möglichkeit einen Beitrag zur Aufklärung von Wechselwirkungsbeziehungen zwischen Analyt und Alignmentmedium zu leisten. Zusätzlich ist es von Interesse einen breiteren Pool von Medien für die Anwendung der „modellfreien Analyse“ zu generieren. Auf Basis von flüssigkristallinen Phasen hat sich insbesondere die Klasse der Homopolypeptide in den vergangenen Jahren bewährt.^[163-164, 208] Wie in den Abschnitten 2.2.4 und 2.4.2 aufgeführt, kann die Modifizierung innerhalb der Seitenkette die Eigenschaften eines Polymers verändern und damit möglicherweise das daraus hergestellte Alignmentmedium mit spannenden Funktionen für die Strukturanalyse ausstatten. Die Strategie dieser Arbeit ist daher die Entwicklung neuer Orientierungsmedien auf Basis von Homopolylglutamat, bei denen die Seitenkette durch zusätzliche Mesogene modifiziert werden soll (vgl. Abbildung 3-1). Homopolypeptide bilden durch ihre helikale (chirale) Anordnung des Polymerrückgrats in helikogenen Lösungsmitteln selbst Mesogene aus und aufgrund dieser Eigenschaft können LLC-Phasen hergestellt werden. Das Einbringen eines zusätzlichen Mesogens in die Seitenkette könnte die flüssigkristallinen Eigenschaften beeinflussen. Die Effekte auf die Orientierungseigenschaften könnten wichtige Hinweise auf die Rolle der Seitenkette während des Alignmentprozesses eines Analyten liefern.

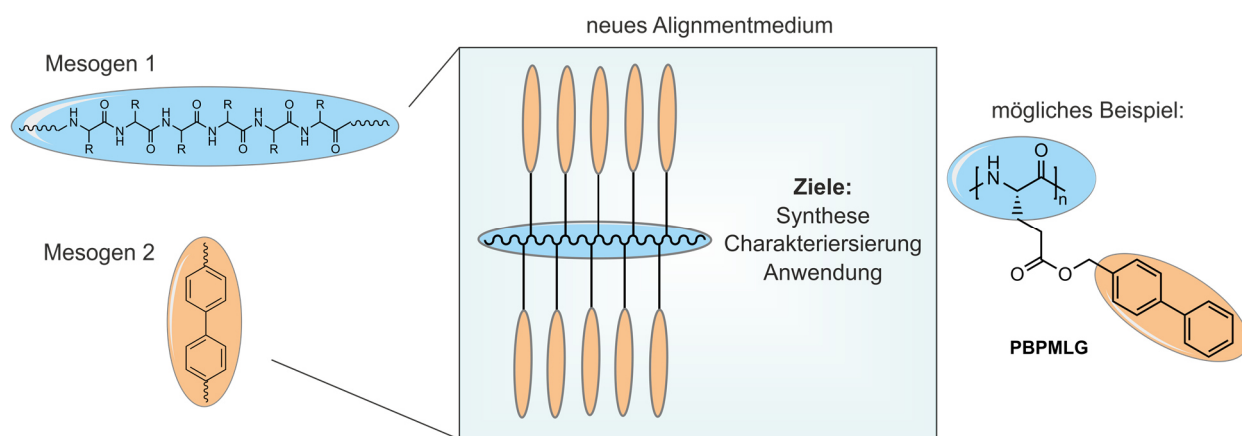


Abbildung 3-1 – Dieser Arbeit zugrundeliegende Strategie zur Entwicklung von neuen Alignmentmedien bestehend aus zwei unterschiedlichen Mesogenen. Ein erstes Zielpolymer ist Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-L-glutamat (PBPMGL), das diese Bedingungen erfüllen könnte.

Das in Abschnitt 2.4.2 beschriebene Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-L-glutamat (PBPMGL) bietet aufgrund seiner Eigenschaften eine hervorragende Grundlage für diesen Forschungsansatz diese Einflüsse zu untersuchen. In der Literatur wird außerdem berichtet, dass das Polymer thermoresponsive optische Eigenschaften aufweist.^[205-206] Dementsprechend wäre es nach

erfolgreicher Synthese und Präparation einer LLC-Phase interessant die Alignmenteigenschaften sowie die enantiodifferenzierenden Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur zu überprüfen. Zu untersuchen wäre hier, ob die Thermoresponsivität, die in der Literatur bisher nur für den Drehwert beziehungsweise in den CD-spektroskopischen Daten zu beobachten ist, auch auf das Alignmentverhalten sowie der Enantiodifferenzierung auswirkt. Interessant wäre außerdem zu klären, welchen Einfluss das Vorliegen eines möglichen „Ungleichgewichts“ der *tropos*-Biphenylachse,^[207] also dem Konformationsüberschuss einer Konformation der konfigurationslabilen chiralen Achse des Biphenyls, besitzt.

Weiterhin soll die Wirkung oder die Funktion des zusätzlichen Mesogens im Hinblick auf die Alignmenteigenschaften genauer untersucht werden. Hierzu kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage. Synthetische Veränderungen auf molekularer Ebene könnten gezielt eingesetzt werden, um Eigenschaften zu verändern. Dabei bietet es sich beispielsweise an, das zusätzliche Mesogen in der Seitenkette räumlich von der Hauptkette zu entfernen. Wenn beide Mesogene miteinander wechselwirken, wäre zu erwarten, dass die Entkopplung durch eine flexible Spacer-Einheit mögliche Effekte, die auf das zusätzliche Mesogen zurückzuführen sind, verstärkt oder abgeschwächt werden. Eine weitere Möglichkeit Effekte des Seitenkettenmesogens auf das Hauptkettenmesogen zu betrachten und gegebenenfalls einen Einblick in das postulierte thermoresponsive Verhalten zu gewinnen, ist die gezielte Untersuchung des Polymers selbst. Dies könnte beispielsweise durch Deuterierungsstudien und dem Messen von Quadrupolkopplungen erfolgen. Es soll daher geprüft werden, ob entsprechend deuterierte Polymere synthetisch zugänglich sind, mit denen diese Studien umsetzbar wären.

Nach erfolgreicher Synthese soll die Anwendung eines neuen Alignmentmediums zeigen, dass die entwickelten Polymere mit mesogenen Seitenketten auch in der Praxis eingesetzt werden können. Hierzu werden von zwei Kooperationspartnern verschiedene Analyten zur Verfügung gestellt, bei denen eine Strukturanalyse im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wird. Die erste Verbindungsklasse sind Thiocalix[4]aren-Derivate bei denen die Konformation untersucht sowie eine enantiodifferenzierende Analyse der chiralen Verbindung durchgeführt werden soll. Bei der zweiten Verbindungsklasse handelt es sich um verschiedene *trans*-Decalin-Derivate deren Relativkonfiguration bestimmt werden soll.

4. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dargestellt und diskutiert. Zuerst wird die Synthese und Charakterisierung von PBPMG als Alignmentmedium beschrieben (Kapitel 4.1 - 4.2). Anschließend werden die Versuche das Orientierungsverhalten von PBPMG durch zwei verschiedene Methoden genauer aufzuklären, dargestellt (Kapitel 4.3). Im vierten Unterkapitel wird die praktische Anwendung von PBPMG in der organischen Strukturanalytik an zwei Beispielen gezeigt (Kapitel 4.4).

4.1. Synthese und Verhalten als Alignmentmedium von PBPMG

Der Inhalt dieses Kapitels ist bereits veröffentlicht:

S. Jeziorowski, C. M. Thiele, **Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamate as Enantiodifferentiating Alignment Medium for NMR-Spectroscopy with Temperature Tunable Properties**, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, [15631-15637](https://doi.org/10.1002/chem.201802921).
DOI: 10.1002/chem.201802921

Im Zuge der Entwicklung neuer Alignmentmedien können Polymere verwendet werden, die bereits in der Literatur Eigenschaften zeigen, welche einerseits die Eignung als Alignmentmedium versprechen und darüber hinaus möglicherweise genutzt werden können, mehr über die Grundlagen des Alignment-Prozesses zu lernen. Poly- γ -*p*-biphenylmethylglutamat, welches sich von dem vielverwendeten Alignmentmedium PBLG durch eine zusätzliche Phenylgruppe unterscheidet, zeigt im Gegensatz zu PBLG Thermoresponsivität der optischen Eigenschaften bei vergleichbarer Stabilität der Sekundärstruktur^[204] in organischen, helikogenen Lösungsmitteln. Biphenyl als Strukturelement ist außerdem häufig als Baustein in Mesogenen vertreten und bietet aufgrund der Möglichkeit π - π -Wechselwirkungen einzugehen eine Grundlage für die Ausbildung von Flüssigkristallen.^[209-211] Zusätzlich wird durch die enthaltene potentiell chirale Achse ein zusätzliches stereogenes Element in die Seitenkette des Polymers eingebracht, welches die enantiodifferenzierenden Eigenschaften des möglichen Alignmentmediums beeinflussen könnte. Durch die Summe dieser interessanten Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit D- und L-poly- γ -*p*-biphenylmethylglutamat (PBPMG/PBPMG) synthetisiert und auf die Anwendung als Alignmentmedium untersucht. Während in der Literatur^[205-206] nur das L-Glutamat-basierte Polymer hergestellt und untersucht wurde, konnte in dieser Arbeit außerdem das D-Analogon synthetisiert werden. Mittels CD-spektroskopischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass sich die beiden Polymere in ihren optischen Eigenschaften enantiomer zueinander verhalten. Es konnten LLC-Phasen in Chloroform und THF

bei Konzentrationen von 9.5 % w/w bzw. 15 % w/w angesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Hierbei konnte bereits direkt nach dem Einbringen in das Magnetfeld ein interessantes Orientierungsverhalten beobachtet werden. Zu Beginn der Messung zeigte das ^2H -NMR-Spektrum der Chloroform-Phase ein *Pake-Pattern*^[64], welches auf eine uniforme Verteilung unterschiedlicher Domänen innerhalb des Flüssigkristalls hindeutet. Nach einer gewissen Reorientierungszeit bildet sich aus dem *Pake-Pattern* ein Dublett mit scharfen Signalen, welches den zu erwarteten Signalen einer homogen verteilten, ausgerichteten LLC-Phase von Chloroform entspricht (Abbildung 4-1).

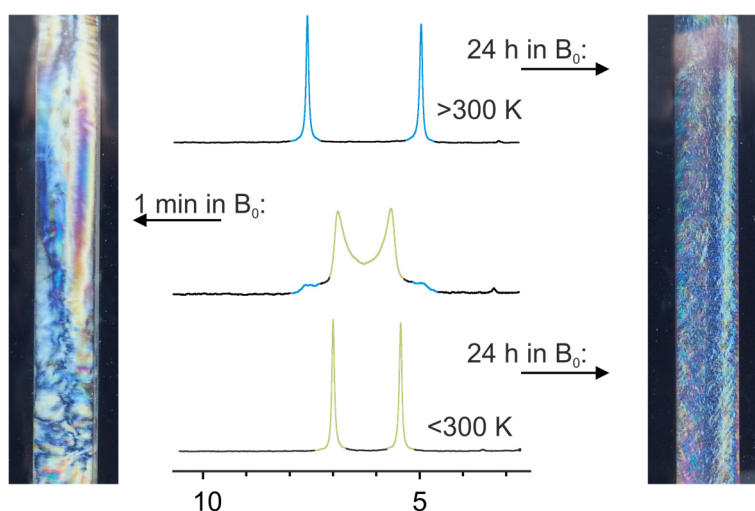


Abbildung 4-1 – Reorientierungsverhalten des Lösungsmittels in PBPM LG. Die Fotos zeigen die mit bloßen Augen beobachtbare Reorientierung des Flüssigkristalls von LLC-Phasen von PBPM LG in THF. Die ^2H -NMR-Spektren zeigen die Reorientierung von Chloroform. Direkt nach Einbringen ins Magnetfeld wird ein *Pake-Pattern* beobachtet. Die Quadrupolaufspaltung nach einigen Stunden im Magnetfeld oberhalb von 300 K entspricht den äußeren Kanten des *Pake-Patterns* und unterhalb von 300 K die der inneren Spitzen des *Pake-Patterns*.

Durch Temperaturänderung konnte mittels ^2H -NMR-Spektroskopie die Thermoresponsivität des Polymers bzw. der LLC-Phase nachgewiesen werden. Diese bewegt sich allerdings in einem anderen Temperaturbereich, als die durch optische Methoden mittels CD-Spektroskopie und Drehwertmessungen festgestellten Temperaturen, sodass ein direkter Zusammenhang an dieser Stelle nicht vollständig aufgeklärt werden kann. Auffällig ist darüber hinaus, dass aufgrund des Betrags der Quadrupolaufspaltung vor und nach dem Punkt der thermoresponsiven Änderung im direkten Zusammenhang mit dem beobachteten *Pake-Pattern* zu stehen scheint. Die Quadrupolaufspaltung entspricht hierbei genau den charakteristischen Abständen, welche für parallele Ausrichtung des Quadrupolmoments zum Magnetfeld bei höheren Temperaturen und senkrechter Ausrichtung bei niedrigen Temperaturen entspricht. Wichtig an dieser Stelle anzumerken ist, dass bei der Veränderungen der Quadrupolaufspaltung die Orientierung des Lösungsmittels gemessen wird und daher nicht direkt auf die Orientierung des Polymers geschlossen werden kann. Diese sprunghafte Änderung des Verhaltens durch Temperaturvariiierung wird im Folgenden als „*reversal* Temperatur“ bezeichnet. Der Begriff wurde gewählt, da sich das Vorzeichen der anisotropen Parameter ändern. Dabei sei aber an

dieser Stelle hingewiesen, dass bisher keine genauere Informationen vorliegen wie diese Umkehrung aussieht und sollte daher nicht als *Helix-Reversal* des Polymerrückgrats^[141] interpretiert werden. Weitere Untersuchungen zu diesem Phänomen und der Ursachenforschung werden im Abschnitt 4.3 behandelt.

Die weitere Charakterisierung von PBPMG als Alignmentmedium sowie seiner enantiodifferenzierenden Eigenschaften wurde durch Untersuchung des chiralen Analyts IPC mittels des RDC-Ansatzes durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Proben des Polymers mit jeweils (+)- und (-)-IPC in den Lösungsmitteln CDCl₃ und THF-*d*₈ präpariert und in Temperaturserien die entsprechenden CLIP-HSQC-Spektren^[154] zur Extraktion der anisotropen ¹J_{C-H}-Kopplungen gemessen. Die Spektren zeigten gute Signalformen und lieferten RDC-Werte in der Größenordnung von ca. -15 bis +15 Hz. Die Thermoresponsivität wird auch hier durch eine sprunghafte Änderung der Orientierung deutlich. Die Auswertung der Alignment-Tensoren erfolgte mit der Software RDC@hotfCHT^[49-50]. Grundsätzlich ist zu sagen, dass die experimentellen Daten der RDCs in allen Fällen sehr gut mit den berechneten RDCs des verwendeten Strukturvorschlags übereinstimmen. Durch Vergleich der Alignment-Tensoren der verschiedenen Proben konnte eingehend die Enantiodifferenzierung untersucht werden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass durch Änderung der Temperatur die enantiodifferenzierenden Eigenschaften in beiden untersuchten Lösungsmitteln mitunter stark verändert werden. Dies resultiert daraus, dass innerhalb der individuellen Proben die Orientierung temperaturabhängig ist. Dies unterscheidet sich jedoch für die einzelnen Enantiomere von IPC, sodass sich die relative Orientierung zueinander verändert, welches sich in einer Änderung der Enantiodifferenzierung bemerkbar macht. Aufgrund der überdurchschnittlich guten Spektrenqualität sowie der starken Enantiodifferenzierung konnte in einem weiteren Experiment gezeigt werden, dass die Differenzierung der Enantiomere von IPC auch innerhalb von Mischungen möglich ist. Hierzu wurde eine 1:2 Mischung von (+)-IPC zu (-)-IPC in dem Alignmentmedium präpariert und erneut die RDCs bestimmt. Von beiden Enantiomeren konnten aufgrund klar getrennter Signale die RDCs bestimmt werden. Die Werte der Mischung und die der enantiomerenreinen Proben lagen in sehr guter Übereinstimmung. Zur weiteren Charakterisierung und Anwendbarkeit des neuen Alignmentmediums wurde zudem die Analyt-Kompatibilität mit vier weiteren Analyten mit unterschiedlichen funktionalen Gruppen getestet. Insgesamt war in allen Fällen die Spektrenqualität sehr gut und bei der Auswertung korrelierten die experimentellen und berechneten RDCs. Die detaillierten Ergebnisse zur Entwicklung und Charakterisierung sind in der nachfolgenden Veröffentlichung beschrieben. Der Verweis auf die dazugehörige „Supporting Information“ ist in Kapitel 7.1 angefügt.

Liquid Crystals

Poly- γ -*p*-Biphenylmethyl-Glutamate as Enantiodifferentiating Alignment Medium for NMR Spectroscopy with Temperature-Tunable PropertiesSharon Jeziorowski and Christina M. Thiele*^[a]

Abstract: The use of anisotropic NMR parameters—especially residual dipolar couplings (RDCs)—offers access to additional structural information and, therefore, alignment media required for this approach are under a continuous development. Here, we present poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamate (PBPMG) as a new versatile enantiodifferentiating alignment

medium. The thermoresponsive properties of this polymer allowed for RDC measurements of more than one orientation within the same sample at different temperatures. Moreover, the outstanding enantiodifferentiation along with excellent spectral quality even offered the opportunity to differentiate enantiomers in mixtures.

Introduction

Within classical NMR spectroscopy in isotropic solution, there are only few established possibilities to elucidate the spatial structure in organic solvents, for example, NOE^[1] or *J*-coupling.^[2] Over the last two decades, the use of anisotropic NMR parameters—especially residual dipolar couplings (RDCs)—attracts more and more attention in the field of structure elucidation.^[3] In general, a partial alignment of an analyte is necessary to observe RDCs. For non-water-soluble small molecules two major classes of so-called alignment media that are able to orient the analyte, are mainly reported in the literature,^[3e,f,4] that is, anisotropic swollen polymer gels (SAG, strain-induced alignment in a gel) or lyotropic liquid-crystalline (LLC) phases. Due to the one-handed α -helical structure of homopolypeptides, poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG),^[5] poly- γ -ethyl-L-glutamate (PELG)^[6] or poly- ϵ -carboxybenzoyl-L-lysine (PCBL)^[6a] are the most prominent LLC phase-based alignment media used for the RDC approach. Apart from that, polymeric LLCs such as polyguanidines,^[7] polyacetylenes^[8] and polyisocyanides,^[9] which also form a helical structure, can be used. The helicity of these polymers is—in contrast to homopolypeptides—not induced by centro-chiral elements in the backbone but by chiral information in the sidechain. All helical polymers potentially offer different orientations for the enantiomers of an analyte.^[10] In general, enantiodifferentiation of analytes is based on differ-

ent diastereomorphous interactions with the alignment medium resulting in different orientations with respect to the magnetic field.^[11]

The long-term objective to possibly enable absolute configuration through RDCs in the future,^[12] as well as a continued development in structure elucidation require an in-depth understanding of the alignment process itself. Also, it is favourable to enhance the pool of available alignment media to achieve a higher diversity of analyte and solvent compatibility and induced orientation. Over the course of this progress, several novel alignment media with new properties have been described in the literature and offer an innovative design strategy.

Recently, it was shown that the additional independent stereogenic centre located in the sidechain in poly- γ -5-2-methylbutyl-L-glutamate has an effect on the enantiodifferentiating capabilities causing a possible enhancement.^[13] In another project of our group, it was shown that poly- β -phenethyl-aspartate (PPLA/PPDA), the constitutional isomer of PBLG, can be used as a thermoresponsive alignment medium. The ability to invert the helix sense in the backbone of the polymer at a certain temperature changes the orientation of the analyte. Therefore, two sets of RDCs as a result of two independent orientations in one sample are obtained.^[14]

In consideration of these findings, a combination of an additional stereogenic element as well as thermoresponsive behaviour seems promising for further development of innovative alignment media. In this regard, we were wondering whether poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamate (PBPMG) could be used as an appropriate system. While the α -helical structure of homopolypeptides causes the formation of rod-like mesogens in solution, the addition of a biphenyl group as a further small mesogen in the sidechain could influence the liquid-crystalline behaviour. Moreover, the biphenyl group contains a potentially chiral axis as an additional stereogenic element, which could also affect the enantiodifferentiating abilities.

[a] S. Jeziorowski, Prof. Dr. C. M. Thiele
Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4
64287 Darmstadt (Germany)
E-mail: cthiele@thielelab.de
Homepage: www.thielelab.de

Supporting information, including synthesis of the polymers, NMR sample preparation, NMR data and orientation properties of all analytes, as well as the ORCID number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/chem.201802921>.

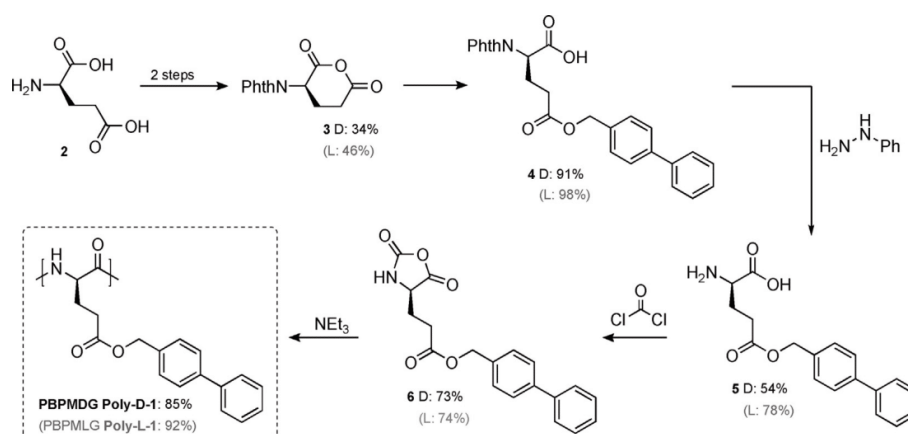
PBPMLG was first synthesised by Feijen et al. and investigated towards its stability and viscosity behaviour with regard to the transition between helix and random coil in the presence of dichloroacetic acid.^[15] Although the additional *p*-phenyl substituent, as compared to PBLG, decreases the stability of the helix, PBPMLG still forms a stable helix in helicogenic solvents. More interestingly, PBPMLG exhibits a significant temperature-dependent effect on its optical behaviour. Dilute solutions of the polymer in several solvents show a sudden change of the specific rotation below 273 K.^[16,17] The corresponding circular dichroism (CD) spectra confirm that the α -helical structure remains, while a strong CD band associated with the biphenyl chromophore emerges.^[16] It is proposed that this transition is caused by association caused by a phase transition at lower temperatures with an ordered supramolecular structure, in which the chains of the polymer aggregate in parallel.^[18] Although literature experiments were performed at comparably low concentrations with regard to critical concentrations of lyotropic liquid crystals, we were interested whether these characteristics can also be observed for possible LLC phases. Moreover, only the L-polymer starting from L-glutamate is described in the literature whereas there are no insights on the properties of the corresponding D-polymer so far. To study and exploit the observed effects for the application as an alignment medium, we synthesised D- and L-poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamate (PBPMDG/PBPMLG). Therefore, as we apply the polymers in a different context, we examined whether PBPMDG is able to build stable LLC phases and if the thermoresponsive behaviour is also observable for such high concentrations required for LLCs. Furthermore, we studied different influences, for example, temperature or concentration variation on the orientation of an analyte using RDC analysis.

Results and Discussion

Synthesis and characterisation of PBPMDG

Synthesis of the polymer PBPMLG Poly-L-1 was achieved according to a literature^[15] protocol in a six-step synthesis with a slightly modified procedure based on our experience with PBLG.^[5d] We used the same protocol (see Scheme 1) for the hitherto unknown Poly-D-1 starting from D-glutamic acid 2 using alcoholysis of the *N*-phthaloyl-protected cyclic anhydride 3 of glutamic acid followed by removal of the protection group for a convenient access to the desired glutamic acid ester 5. The corresponding *N*-carboxyanhydride (NCA) 6 was synthesised with phosgene (as 20% solution in toluene), yielding highly pure monomer 6. The ring-opening polymerisation was then successfully carried out with triethylamine as initiator (Scheme 1, for experimental details see the Supporting Information).

After successful synthesis of the homopolymers Poly-D-1 and Poly-L-1 we investigated their chiroptical properties by CD spectroscopy (Figure 1). The general course and the temperature dependence of CD spectra of Poly-L-1 could be reproduced in accordance to the literature.^[16] With decreasing temperature in the range from 323 to 273 K, only a small increase of intensity is observed in the region of 222 nm, which is generally assigned to the homopolypeptide backbone. However, when decreasing the temperature further to 263 K, a significant increase in intensity for the band at 222 nm as well as the reformation of the CD band at 260 nm associated with the biphenyl region occurs. The spectrum for Poly-D-1 is almost the mirror image indicating that both polymers show enantiomeric behaviour in their optical properties. After verifying the chiral optical properties for Poly-L-1 as well as Poly-D-1 the question now was whether the polymers form stable LLC phases and discriminate enantiomers.



Scheme 1. Synthesis of PBPMDG by esterification of D-glutamic acid 2, followed by phosgenation to give NCA 6 and polymerisation to Poly-D-1. Yields of the analogous synthesis route for the L-polymer are listed in grey; Phth = phthaloyl.

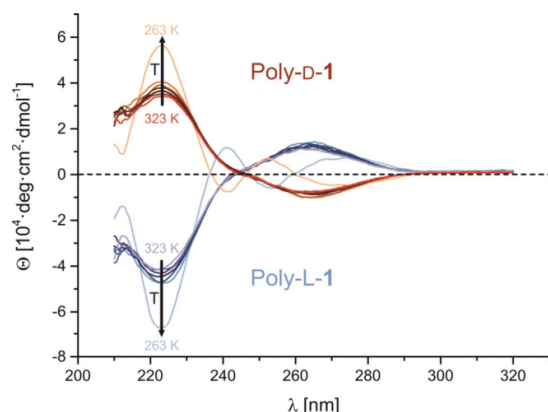


Figure 1. Temperature-dependent CD spectra at a concentration of about 1.5 mg mL^{-1} in THF with steps of 10 K between each measurement. Orange: Poly-D-1; blue: Poly-L-1.

Alignment properties of LLC phases

A good indication of whether a polymer is applicable as an alignment medium is its liquid-crystalline behaviour. For PBPMG, birefringence was observed in chloroform or THF with a concentration of 9.5 and 15% w/w, respectively. It is noteworthy that the LLC phase prepared from THF shows the usual birefringence of a crystalline phase if the sample is inspected through crossed polarisation filters (see Figure 2a). The texture of the same sample, after sufficient time in an NMR magnet, changes to a more ordered and uniform optical appearance (Figure 2).

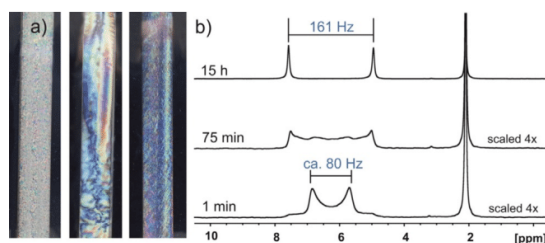


Figure 2. a) PBPMG-LLC samples between crossed-polarisation filters. Left: in CDCl_3 ; middle: in $[\text{D}_6]\text{THF}$; right: in $[\text{D}_6]\text{THF}$ after 12 h in the magnetic field (400 MHz). b) ^2H NMR spectra: PBPMG in CDCl_3 (400 MHz spectrometer) with 9.5% w/w at 315 K and an $[\text{D}_6]\text{acetone}$ -capillary as reference.

This change in optical appearance before and after the application of a magnetic field can also be tracked with ^2H NMR spectroscopy. After bringing the sample into the magnetic field, a Pake-pattern-like^[19] signal shape of deuterated chloroform is formed, indicating uniform distribution of multiple ordered domains (see Figure 2b, lower trace). After some time in the magnet, a doublet with two sharp lines develops, as expected for anisotropic LLC phases in chloroform. The time the liquid crystal requires to orient itself depends on multiple factors. First of all, using a higher magnetic field reduces the

alignment time, which is probably related to the reorientation und structural conversion process of a cholesteric to a nematic phase known for PBLG.^[20] In addition, there are differences between individual polymer batches. Some polymer batches form a stable phase within minutes, whereas others take hours until no more line shape changes occur. As one might expect, we observed that samples with a lower viscosity also orient faster. However, we did not yet see a reasonable correlation with the molecular weight of the polymers, their polydispersity index (PDI) or the critical concentration. Further investigations on this behaviour are in progress. Furthermore, initial investigations with respect to concentration dependence in correlation with equilibration time revealed no clear trend. Usually a fast equilibration is favourable for alignment media, but alternatively, such a slow reorientation could open up possibilities for further investigations on the various factors that have an influence on the orientation process of the polymer as well as the potential influence of the mesogenic side chain.

As a next step, the temperature dependency of LLC phases of PBPMG was investigated. We studied the quadrupolar splitting $\Delta\nu_Q$ of the deuterated solvent chloroform with ^2H NMR spectra in the LLC phase as a function of temperature (Figure 3). For temperatures above 303 K, the splitting is equivalent to the outer edges of the Pake pattern, indicating a parallel orientation of the chloroform quadrupole moment to the magnetic field B_0 . At temperatures below 303 K, the inner tips of the Pake pattern build the quadrupolar splitting along with a sign change of $\Delta\nu_Q$. This points towards a perpendicular orientation to B_0 at this temperature and therefore, to a reorientation of the solvent molecules within the LLC phase. According to the literature,^[16] there are no changes detected by optical methods for solutions of PBPMG in chloroform. If there was a connection between this phenomenon and the occurrence of the powder pattern of the LLC phase, we would not expect any sudden changes for the line splitting for chloroform in the ^2H NMR spectra. A precise explanation of this observation is not possible with the present data and is currently under investigation.

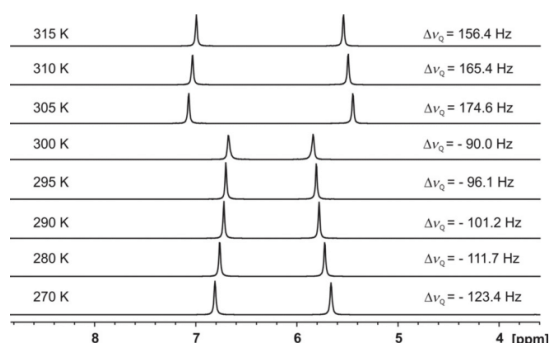


Figure 3. ^2H NMR spectra of CDCl_3 in PBPMG (9.5% w/w) at various temperatures using a 700 MHz spectrometer (5 h equilibration time after each temperature change). The signs were determined in additional Q.E. COSY experiments (see the Supporting Information).

A similar phase-behaviour can also be observed for THF as solvent. The observed reversal point^[21] at 280 K is lower than for chloroform but still higher than the expected value observed from CD spectra with approximately 270 K. This suggests that the reversal point is solvent- as well as concentration-dependent. Moreover, when comparing several of our synthesised polymers, small deviations between different batches are observed. For the sake of clarity, we only use two polymers with very similar reversal points throughout this paper and will further investigate these phenomena in the future. With ^2H NMR experiments, we show that PBPMG forms stable LLC phases with uniform orientation. Furthermore, the quadrupolar splitting $\Delta\nu_Q$ shows a dependency on temperature. These findings point towards an applicability of PBPMG as an alignment medium. This is investigated for in the next step with small organic molecules as analytes.

[D₈]THF as analyte

^2H NMR spectra can also be used to examine chiral properties of the LLC phase and with that, performing ^2H NMR experiments in [D₈]THF as a solvent offers the advantage of using this as a reliable probe for chiral alignment.^[5c,22] For isotropic samples of THF, two signals, one for each methylene group, are observed. In achiral anisotropic phases, the signals split into two doublets and, due to the loss of symmetry in chiral anisotropic phases, four doublets are observed. The spectrum of [D₈]THF in PBPMG at 300 K reveals four doublets for four pairs of enantiotopic nuclei and thus confirm a chiral LLC phase. For a closer examination and analysis of the quadrupolar splittings $\Delta\nu_Q$, including their sign, we utilised Q.E. COSY spectra^[23] (Figure 4). The compounds studied with Q.E. COSY NMR experiment reported in literature to date are fairly simple. THF proved to have a rather complex spin system due to diastereotopic interactions and the additional signals tend to overlap in the Q.E. COSY spectra. Nevertheless, the expected signal squares can be related to each other due to different $^1J_{\text{C-D}}$ couplings. Signal changes can clearly be tracked and only if couplings are very similar, then the spectra are not evaluable. Decreasing the temperature from 300 K close to the reversal point results in an increase of the absolute value of $\Delta\nu_Q$. At the reversal point, the signal pattern and several signs change abruptly. By lowering the temperature further, a steady change is again observed. Noticeably at lower temperature, only a very small splitting for the C2–D2 pairs is observed and the enantiodifferentiation is observed predominantly for the C1–D1 groups.

Quantification of orientation properties

For future application of PBPMG as a new alignment medium in structure elucidation, we were interested in the overall enantiodifferentiating abilities. To evaluate these, we performed a series of experiments with both enantiomers of isopinocampheol [(+)- and (–)-IPC]. We chose IPC as an analyte because both enantiomers are commercially available and it has proven as a reliable test substance for new alignment me-

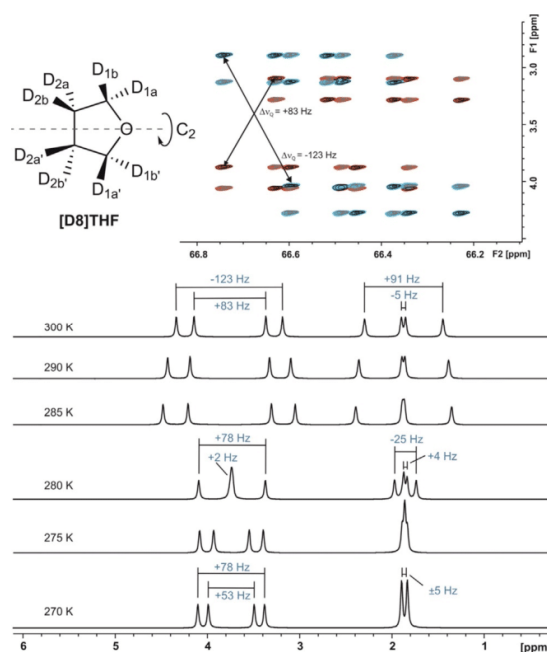


Figure 4. [D₈]THF in PBPMG (20% w/w) at various temperatures. Top: Q.E. COSY at 300 K used for assignment and sign determination for the C1–D1 pair. Bottom: ^2H NMR spectra at different temperatures.

dia.^[5d,6c,7,8b,14] We prepared the anisotropic samples above the critical concentration and verified the stability of the LLC-phase by ^2H NMR spectra until no line shape change occurred. The homogeneity was always confirmed with ^2H NMR imaging.^[24] The RDCs ($^1D_{\text{CH}}$) were extracted from CLIP-HSQC^[25] spectra using the relation $^1T_{\text{CH}} = ^1J_{\text{CH}} + 2^1D_{\text{CH}}$. The order tensors S were calculated using the software RDC@hotFCHT.^[26] These tensors can then be compared and the generalised angle β ^[27] between the eigenvectors obtained was used to quantify either the enantiodifferentiation or the difference in orientation between the different temperatures compared.^[28] Figure 5 shows the outstanding quality of the spectra with narrow lines, allowing the extraction of all possible one-bond C–H RDCs. This results in an excellent correlation of the experimentally determined RDCs with those of the calculated RDCs received from the structural proposal of the DFT-optimised structure.^[28]

The thermoresponsive properties were further investigated by temperature series around the reversal point observed in ^2H NMR spectra. Therefore, we prepared eight samples, both enantiomers of IPC in each polymer configuration in chloroform as well as in THF as solvent. For each temperature, a CLIP-HSQC^[25] spectrum accompanied with a ^2H NMR spectrum before and after the CLIP-HSQC spectra as well as a ^2H image^[24] were recorded to guarantee a stable, homogeneous and unchanged phase during the measurement. Plotting the extracted RDCs against the temperature displays a surprising course, as demonstrated in Figure 6. While a representative

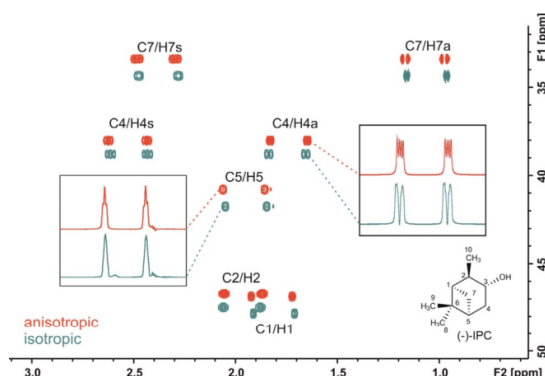


Figure 5. CLIP-HSQC spectra of (–)-IPC in CDCl₃ (isotropic, blue) and (–)-IPC in PBPMG/CDCl₃ (9.5% w/w, anisotropic, red) at 300 K.

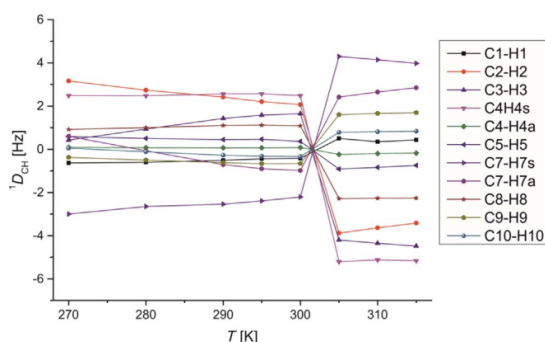


Figure 6. RDCs of (–)-IPC in PBPMG/CDCl₃ (9.5% w/w) as a function of temperature.

sample is shown here, similar behaviour was observed for the other samples. The abrupt change of quadrupolar splitting observed earlier can also be retrieved for the RDCs—even crossing zero at the reversal point (Figure 6). The abrupt change of the RDCs, especially the sign changes appearing, also suggests a reorientation of the analyte. To quantify the orientation difference within the individual samples, we compared the order tensors of (–)-IPC with respect to different temperatures. We observed that the angle β of (–)-IPC at the different temperatures of the LLC phase in chloroform increases steadily with increasing temperature-difference (see Table S19 in the Supporting Information). It is noteworthy that two samples each change their orientation with a likewise tendency. This would be expected for enantiomeric cases because, in theory, the diastereomorphous interaction of (–)-IPC with D-polymer must be the same as (+)-IPC with L-polymer and vice versa if both polymers are the enantiomers of each other.

Temperature dependency of enantiodifferentiation

To evaluate the impact of temperature on enantiodifferentiation, we compared the alignment tensors of (–)- and (+)-IPC at each temperature (Table 1). For all cases, temperature de-

Table 1. Generalised angle β between (+)- and (–)-IPC in LLC phases of PBPMG/PBPMG in CDCl₃ and [D₈]THF.

T [K]	PBPMG CDCl ₃ 9.5% w/w	PBPMG CDCl ₃ 12.3% w/w	T [K]	PBPMG [D ₈]THF 15% w/w	PBPMG [D ₈]THF 20% w/w
	$ \beta [^\circ]$	$ \beta [^\circ]$		$ \beta [^\circ]$	$ \beta [^\circ]$
315	19.7	23.0	300	30.0	37.2
310	18.0	22.8	290	34.0	37.3
305	16.6	21.7	284	36.4	35.1
300	13.0	19.7	282	37.2	36.6
295	12.0	18.0	280	50.2	55.0
290	8.8	15.5	278	89.1	76.6
280	15.6	11.8	275	62.1	60.7
270	24.1	13.3	270	53.5	53.8

pendence for the enantiodifferentiation is observable. For chloroform as solvent, the effect decreases steadily and becomes higher again at lower temperatures below the reversal point. A direct correlation between the reversal point determined by the zero-crossing of the RDCs and the enantiodifferentiation cannot be established. In contrast, the enantiodifferentiation of the LLC phases in THF is not only higher but also reaches a value of proximately 90° for the generalised angle β close to the reversal point (Figure 7). This indicates outstanding enantiodifferentiation. On closer examination, it is noticeable that in fact the values for both polymers are not the same as would be expected for enantiomeric polymers. This indicates that the polymers, which were determined to be enantiomeric by optical spectroscopy, apparently do not behave like ideal enantiomeric alignment media.

One crucial point here to note is that different sample concentrations were used; thus an inter-polymer comparison is hardly reasonable. Moreover, different molecular weights of the polymers lead to different critical concentrations of the LLC phases.^[5d] Due to these different critical concentrations, it would be necessary to prepare samples at the corresponding higher concentration. Therefore, we studied the concentration dependence of our system.

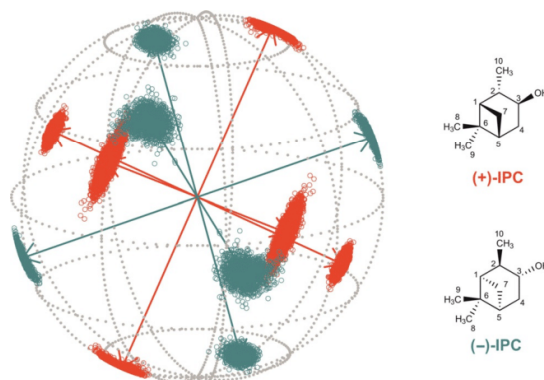


Figure 7. Comparison of the order tensors of (+) and (–)-IPC with a generalised angle $\beta = 89.1^\circ$ (PBPMG, [D₈]THF, 278 K).

Concentration dependency

For this, we prepared samples of (–)-IPC in PBPMGLG/chloroform with a concentration of 12.3, 15 and 20% w/w, respectively. Extraction of RDCs is still possible for higher concentrations with a comparatively good correlation between experimental and calculated RDC values, although spectral quality and emerging ^1H – ^1H coupling artefacts increase the extraction error (for experimental details see the Supporting Information). The point at which all RDCs cross zero still remains the same and, at first glance, quadrupolar splitting and RDCs scale with respect to each other. For closer examination, we calculated the generalised angle β at each temperature and observed differences of up to 10° . This value exceeds our presumed experimental error and therefore, we have drawn the conclusion that our system is not independent of concentration. This is not necessarily a disadvantage because selective concentration variation could also be used for adjustments in a structure elucidation process.

Investigation of the influence of solutes on LLC behaviour

In fact, the system is highly sensitive to temperature changes and is also concentration-dependent. Comparisons between different samples are therefore challenging because they require the same sample concentration and the same quadrupolar splitting needs to be accomplished. Furthermore, we wanted to ensure that the different enantiomers of the analyte do not change the LLC phase behaviour of the polymer like in the annealing process with chiral agents known, for example, from polyacetylenes or polyisocyanides.^[29] For this reason, we studied mixtures of the enantiomers of IPC. The racemic mixture of (+)/(–)-IPC (1:1) verifies that the LLC phase behaves the same way as the corresponding enantiopure samples. The sample also shows the same quadrupolar splitting as the samples of the individual pure enantiomers. This proves that the LLC phase behaviour is independent of analyte (see the Supporting Information for spectra). With the enantioenriched mixture of (+)/(–)-IPC (2:1), we wanted to demonstrate that a) the individual contributions of each enantiomer can be obtained from one sample due to the outstanding enantiodifferentiating properties and b) that the extracted RDCs coincide with the RDCs of the pure samples.

The huge advantage of such an enantioenriched mixture is that all external influences are excluded and that the environment of each analyte is equal. Consequently, the comparison is feasible. In general, such a procedure is rather challenging because the RDCs need to be sufficiently different and an adequate spectral resolution is required. In our case, the F1-coupled BIRD-filtered HSQC^[30] offers the desired resolution with excellent spectral quality (Figure 8). For 300 K, the enantioenriched mixture in PBPMGLG/ $[\text{D}_8]\text{THF}$ provides distinctiveness for 10 out of 11 one-bond coupling pairs for the enantiomers of IPC. The corresponding assignment is based on signal intensities. The comparison of the RDCs for the enantiopure samples and the enantioenriched mixture are in remarkable agreement (Figure 9). Slight discrepancies might be explained by concentration differences of the samples.

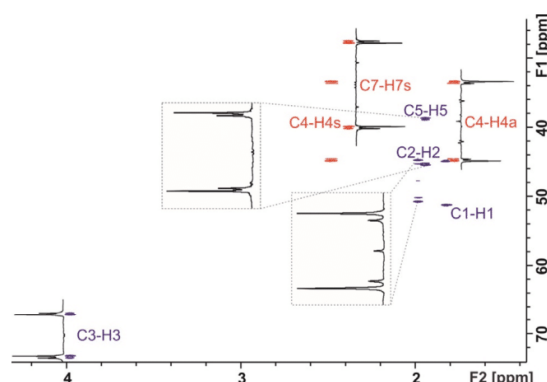


Figure 8. Section of F1-coupled BIRD-filtered HSQC of an enantioenriched mixture of (+)/(–)-IPC (2:1) in PBPMGLG/ $[\text{D}_8]\text{THF}$ at 300 K (scaling factor of 8).

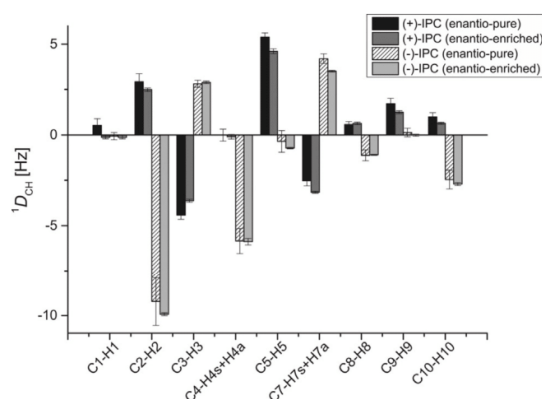


Figure 9. Comparison between the RDCs of IPC in the pure samples versus the enantioenriched mixture.

Analyte compatibility

Finally, we were interested in the compatibility and applicability of PBPMG as a practicable alignment medium for organic molecules. Therefore, we selected four additional analytes with different functional groups (Figure 10). Sample preparation was straightforward and the extraction of the RDCs was easy and precise. For strychnine, as an example, we were able to extract 19 of 22 possible RDCs of the CLIP-HSQC-spectrum and received excellent correlation of experimental and calculated data with a Q -factor of 0.07 (see the Supporting Information for more details and spectra). This low value indicates an excellent fit of RDCs to the proposed structure and highlights the high quality of data obtained.

Conclusions

We successfully synthesised L- and D- version of PBPMG and obtained stable LLC phases. The enantiodifferentiating power of the presented alignment medium and its tuneability with concentration and temperature for IPC is quite unique. We

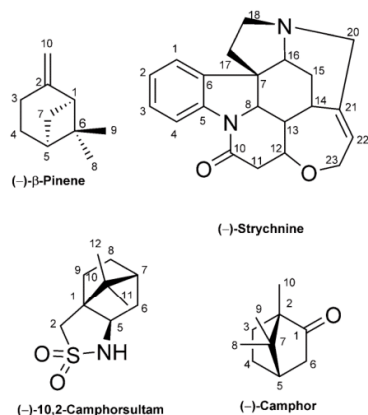


Figure 10. Molecular structures of test analytes used for compatibility experiments in NMR measurements.

demonstrated that these properties also allow for the investigation of mixtures of enantiomers. The outstanding spectral quality along with the compatibility towards different organic solutes is promising for future structure elucidation challenges. In addition, the occurring Pake-pattern-like shape and its change over time in the magnetic field reveals new aspects with respect to the alignment process. Moreover, we are interested in the origin of the observed reversal point. The temperature-dependent changes, which seem connected with the characteristic orientations known from the Pake pattern, can be seen as a sign of a special rearrangement within the sample. Further insights into this behaviour could also contribute to a better understanding of the alignment process itself and are currently under investigation.

Acknowledgements

Funding by the DFG (FOR 1583) is gratefully acknowledged. The authors thank Dominic Schirra for help with the synthesis of PBPMG and Volker Schmidts for the support using the software RDC@hotfcht.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: alignment medium • enantio-differentiation • NMR spectroscopy • residual dipolar couplings • thermoresponsive polymer

- [1] a) A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411–415; b) R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1838–1839.
[2] a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11–15; b) C. A. G. Haasnoot, F. De Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783–2792.
[3] a) A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462–464; b) N. Tjandra, A. Bax, *Science* **1997**, *278*, 1111–1114; c) B. Böttcher, C. M. Thiele, *eMa-*

- gRes* **2012**, *1*, 169–180; d) C. M. Thiele, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2007**, *30*, 65–80; e) C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5673–5685; f) G. Kummerlöhne, B. Luy, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2009**, *68*, 193–232; g) R. R. Gil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7222–7224; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7360–7362; h) V. Schmidts, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 54–60.
[4] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575–581.
[5] a) P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4493–4494; b) K. Czarniecka, E. T. Samulski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *63*, 205–214; c) M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Chem. Commun.* **2000**, 0, 1113–1114; d) A. Marx, C. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 254–260.
[6] a) C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281–287; b) C. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7403–7413; c) S. Hansmann, T. Larem, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1324–1329.
[7] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10342–10346.
[8] a) N. C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8334–8338; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8459–8463; b) A. Krupp, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S45–S52.
[9] a) G.-W. Li, J.-M. Cao, W. Zong, L. Hu, M.-L. Hu, X. Lei, H. Sun, R. X. Tan, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7653–7656; b) M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 241–243.
[10] B. Luy, *J. Indian Inst. Sci.* **2010**, *90*, 119–132.
[11] A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Pechine, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9652–9656.
[12] R. Berger, J. Courtieu, R. R. Gil, C. Griesinger, M. Köck, P. Lesot, B. Luy, D. Merlet, A. Navarro-Vazquez, M. Reggelin, U. M. Reinscheid, C. M. Thiele, M. Zweckstetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8388–8391; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8512–8515.
[13] S. Hansmann, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9114–9121.
[14] M. Schwab, D. Herold, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14576–14584.
[15] J. Feijen, W. L. Sederel, K. de Groot, A. C. de Visser, A. Bantjes, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 3193–3206.
[16] M. P. Reidy, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4225–4234.
[17] Observed in THF, 1,2-dichloroethane and 10/1 (v/v) 1,2-dichloroethane/DMF; not observed in chloroform and 10/1 (v/v) 1,2-dichloroethane/dichloroacetic acid in an approximate temperature range of –15–30°C.
[18] S. Yue, G. C. Berry, M. M. Green, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6175–6182.
[19] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 327–336.
[20] M. Panar, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3880–3882.
[21] For easy nomenclature, we use “reversal” for the sudden change in quadrupolar splitting. The observed reversal point here is not connected to a helix reversal in the backbone of the polymer known for, for example, aspartates (A. Abe, S. Okamoto, N. Kimura, K. Tamura, H. Onigawara, J. Watanabe, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 54–56).
[22] C. Aroulanda, O. Lafon, P. Lesot, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10628–10640.
[23] P. Tzvetkova, B. Luy, *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 351–357.
[24] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7013–7019.
[25] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314–322.
[26] a) V. Schmidts, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt **2013**; b) R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7157–7167.
[27] J. Sass, F. Cordier, A. Hoffmann, M. Rogowski, A. Cousin, J. G. Omichinski, H. Löwen, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2047–2055.
[28] A. Marx, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 734–740.
[29] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102–6211.
[30] a) K. Fehér, S. Berger, K. E. Kövér, *J. Magn. Reson.* **2003**, *163*, 340–346; b) C. M. Thiele, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* **2012**, *216*, 134–143.

Manuscript received: June 7, 2018

Accepted manuscript online: August 7, 2018

Version of record online: September 19, 2018

Fazit

Über die Veröffentlichung hinaus sind an dieser Stelle noch weitere Fragestellungen offen geblieben. Ein zentraler Punkt ist sicherlich inwiefern die hergestellten Polymere direkt miteinander verglichen werden können. Da für die Polymerisation Triethylamin als Initiator verwendet wurde und damit keine Steuerung über Molekulargewicht und PDI möglich ist,^[191] weisen die Polymere unterschiedliche Massen und PDIs auf. Um den Einfluss des PDIs im Zusammenhang mit der Löslichkeit, der kritischen Konzentration und dem Orientierungsverhalten (beispielsweise der *reversal*-Temperatur) zu untersuchen, müssten die Polymere durch kontrollierte Polymerisationen erneut hergestellt werden. Geeignete Initiatorsysteme könnten beispielsweise Übergangsmetall-Komplex-basierte Systeme nach Deming^[193] oder die Wasserstoffbrücken-gestützte Organokatalyse nach Zhao^[192] darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im weiteren Verlauf jedoch auf die systematische Synthese verzichtet, da in erster Linie die weitere Charakterisierung der Polymere im Vordergrund stand. Dazu gehört insbesondere, die Ursache für das thermoresponsive Verhalten zu untersuchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dazu verschiedene Ansätze verfolgt. In Abschnitt 4.2 werden die in der Veröffentlichung untersuchten Analyten Campher, Camphersultam, β -Pinen und Strychnin zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um konzeptionell mehr Informationen über das thermoresponsive Verhalten des Alignmentmediums sammeln zu können. Durch diese Untersuchung wird aber lediglich der Analyt bzw. das Lösungsmittelmolekül betrachtet. Da die Thermoresponsivität aber auf das Polymer selbst zurückzuführen ist, können dadurch keine Informationen gewonnen werden, was genau die Thermoresponsivität hervorruft. Daher werden in Abschnitt 4.3 Versuche unternommen, das Polymer selbst genauer zu untersuchen. Dies könnte einerseits durch gezielte synthetische Modifikation des Polymers mit anschließender Untersuchung eines Testanalyten gelingen oder andererseits auch durch Deuterierung des Polymers mit anschließender Auswertung der Orientierung durch Quadrupolkopplungen.

Weiterhin ist eine Konzentrationsabhängigkeit der Orientierung von IPC in Chloroform zu beobachten (Daten in SI der Veröffentlichung – Seite 46 bis 53). Bisher liegen keine Informationen dazu vor, wodurch die Konzentrationsabhängigkeit hervorgerufen wird. Besseres Verständnis über die Ursache des thermoresponsiven Verhaltens könnte auch hier zu einer Aufklärung des Phänomens beitragen und soll daher untersucht werden.

4.2. Verhalten von PBPMG mit verschiedenen Analyten

Zum weiteren Verständnis des Phasenverhaltens des Flüssigkristalls und der Wechselwirkungen während des Orientierungsprozesses, können zusätzliche Daten vieler verschiedener Analyten hilfreich sein. Die in der Veröffentlichung zur Analytkompatibilität gemessenen Testanalyten Campher, Camphersultam, β -Pinen und Strychnin wurden nach Abschluss der Veröffentlichung ergänzend bezüglich der thermoresponsiven Eigenschaften des Alignmentmediums untersucht. Außerdem wurde in den Fällen von β -Pinen und Campher zusätzlich auch die Enantiodifferenzierung in Abhängigkeit der Temperatur untersucht.

4.2.1. Camphersultam

Es wurden Proben von (-)-Camphersultam in CDCl_3 und THF-d_8 präpariert und bei verschiedenen Temperaturen jeweils ober- und unterhalb des *reversal*-Punktes die CLIP-HSQC-Spektren gemessen. Die extrahierten RDCs und die berechneten Orientierungseigenschaften können aus den entsprechenden Tabellen in Kapitel 6.5.2 entnommen werden. Auffällig war hierbei, dass die Spektrenqualität sehr unterschiedlich ist.

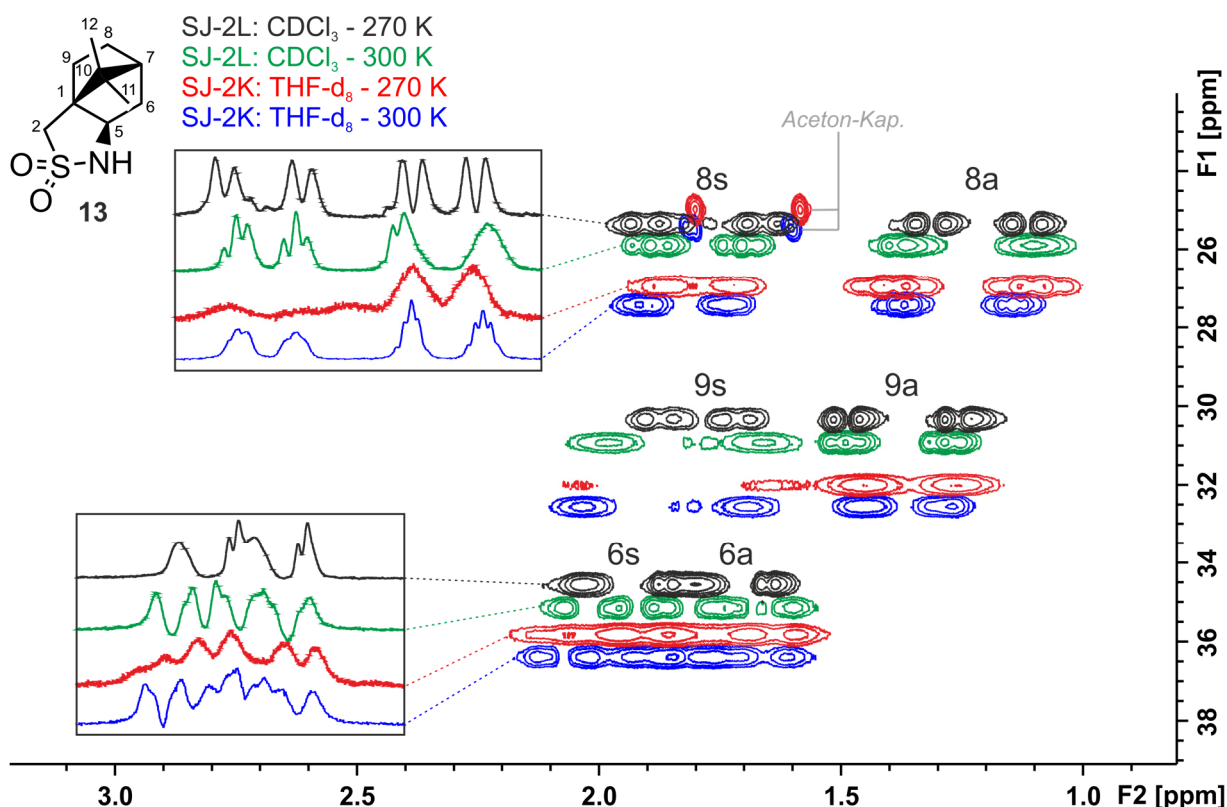


Abbildung 4-2 – Ausschnitt der anisotropen CLIP-HSQC-NMR-Spektren von (-)-Camphersultam in CDCl_3 und THF-d_8 bei jeweils 300 K und 270 K.

Sowohl durch den Tausch des Lösungsmittels ändern sich teilweise die Kopplungsmuster der einzelnen Signale als auch durch Änderung der Temperatur können starke Unterschiede in der

Spektrqualität bzw. der Auswertbarkeit insgesamt festgestellt werden. Wie in Abbildung 4-2 zu sehen, ist eine Auswertung der diastereotopen Protonen 6s und 6a in THF als Lösungsmittel nicht möglich, wohingegen insbesondere bei der niedrigen Temperatur von 270 K in Chloroform die $^1T_{C-H}$ -Kopplungen gemessen werden können. Die Methylgruppen 10 und 11 (nicht abgebildet) zeigen in Chloroform die gleiche chemische Verschiebung in der Kohlenstoffdimension, sind in THF aber unterschiedlich, sodass in THF die Extraktion dieser RDCs einfacher ist. Die temperaturabhängige Orientierung innerhalb der individuellen Proben zeigt im untersuchten Temperaturbereich, dass sich die Orientierung des Analyten in THF scheinbar stärker verändert als in Chloroform. Der Vergleich der Orientierungstensoren bei verschiedenen Temperaturen ergibt hierbei β_{5D} -Winkel von maximal 10.1° für Chloroform und 19.6° für THF (vgl. Abbildung 4-3). Hierbei sei anzumerken, dass die Streuung der Eigenwerte, welche sich in den Punktwolken abbildet, größer und die Werte damit fehlerbehafteter sind.

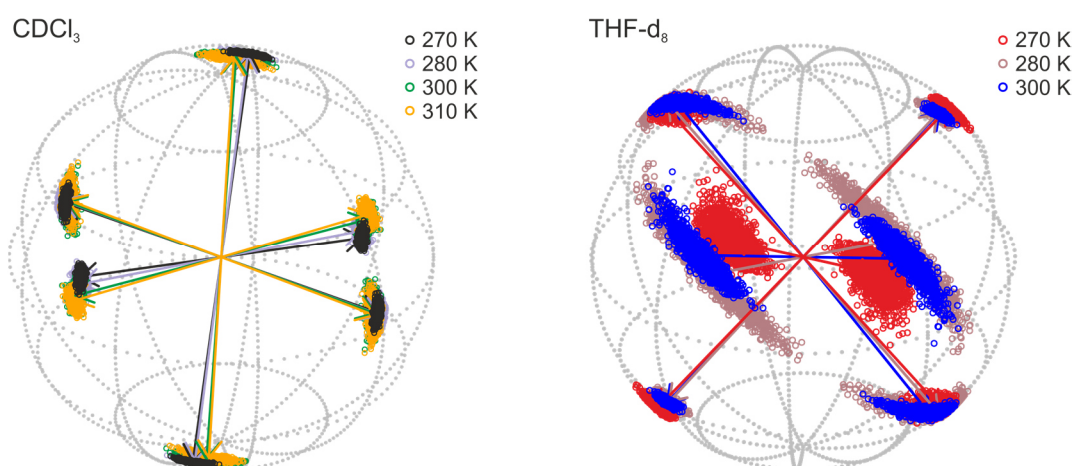


Abbildung 4-3 – Vergleich der Orientierungstensoren von (-)-Camphersultam in Abhängigkeit der Temperatur. Links: In $CDCl_3$, β_{5D} -Winkel (zwischen 310K und 270K) = 10.1° ; rechts: In $THF-d_8$, β_{5D} -Winkel (zwischen 300K und 270K) = 19.6° . Die Daten können durch Tabelle 6-12 bis Tabelle 6-13 nachvollzogen werden.

4.2.2. (-)-Strychnin

Für Strychnin wurde mit der bestehenden Probe eine Temperaturreihe zwischen 315 K bis 290 K durchgeführt. Die Messungen hierzu wurden vier Monate nach der Messung für die in diesem Kapitel enthaltene Veröffentlichung durchgeführt. Daher wurden die NMR-Daten bei 300 K miteinander verglichen um die Langzeitstabilität der flüssigkristallinen, abgeschmolzenen Probe evaluieren zu können. Die Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittels Chloroform lag beim Zeitpunkt des Erstellens der Probe bei 136.1 Hz und vier Monate später bei 139.0 Hz. Dies entspricht einer Abweichung von ca. 2 % und liegt im Rahmen eines experimentellen Fehlers. Bei Betrachtung der RDCs dieser beiden Proben werden jedoch Unterschiede deutlich (siehe Abbildung 4-4). Die Spektrqualität der CLIP-HSQC-NMR-Spektren ist vergleichbar gut und es sind keine nennenswerten Verunreinigungen hinzugekommen, sodass angenommen werden kann, dass sich weder der Flüssigkristall noch der Analyt zersetzt haben. Die Auswertung der

RDCs zeigt bei einigen RDCs eine Abweichung die jedoch außerhalb des experimentellen Fehlers liegt. Nach Berechnung der Tensoren und Vergleich dieser fällt auf, dass die Fits mit RDC@hotFCHT beide sehr gute Korrelationsplots mit identischen Q-Faktoren und RMSD-Werten liefern, die Orientierung zueinander sich aber im β_{SD} -Winkel um 7.9° unterscheidet. Die vorliegenden Ergebnisse lassen vermuten, dass sich der Flüssigkristall nach längerer Standzeit z.B. durch Zersetzung des Chloroforms sich minimal verändert und sich daher die Orientierung des Analyten ebenfalls etwas verändert hat. Die RDC-Daten liefern aber nach wie vor sinnvolle Orientierungsparameter und eine Interpretation der Daten ist nach wie vor zulässig.

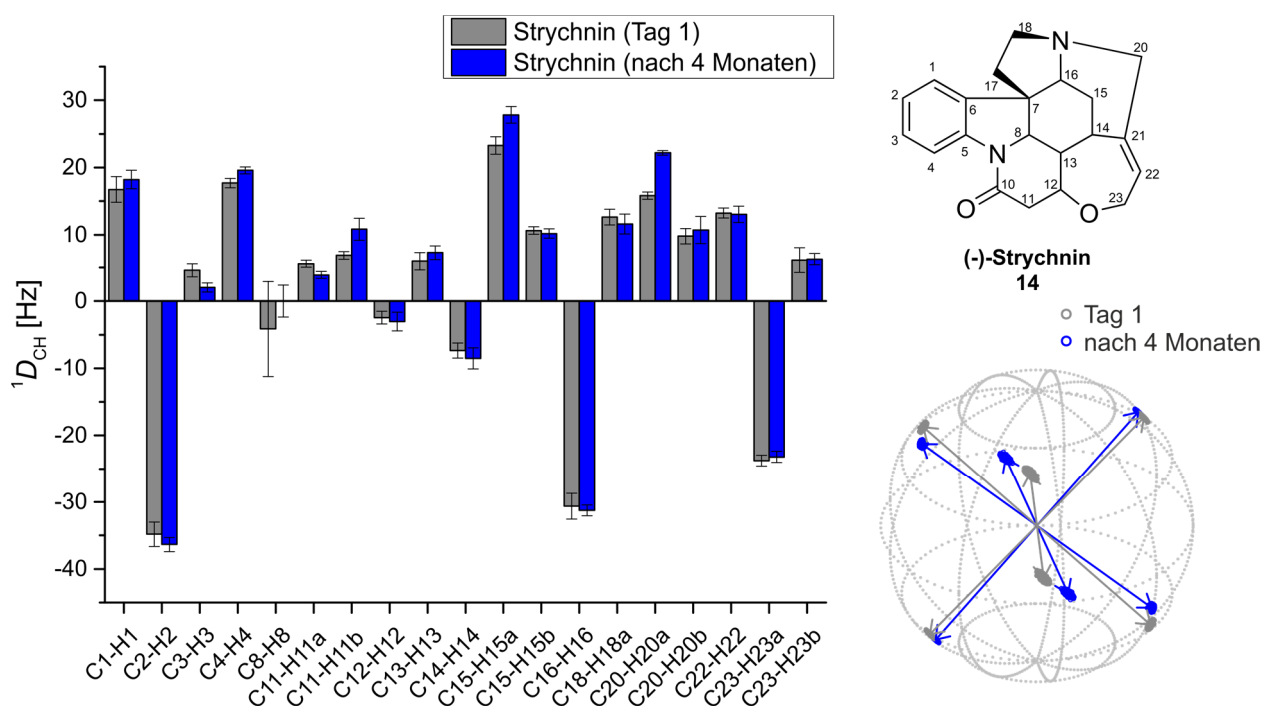


Abbildung 4-4 – Vergleich der Orientierung von Strychnin in Probe SJ-2R nach einem Tag und nach vier Monaten; β_{SD} -Winkel = 7.9° . Die RDC-Daten werden in Tabelle 6-14 zusammengefasst.

Im nächsten Schritt wurde die Probe im Temperaturbereich zwischen 315 K und 295 K in 5 K Intervallen gemessen und die RDCs extrahiert. Zuerst fällt auf, dass der *reversal*-Punkt zwischen 305 K und 310 K und damit etwas höher als im Fall von IPC als Analyt liegt. Bei den Spektren oberhalb von 310 K werden verstärkt Kopplungsartefakte von Proton-Proton-Kopplungen beobachtet. Der dadurch erzeugte Fehler spiegelt sich auch in den Fits mittels RDC@hotFCHT wider. Die Korrelation bei Temperaturen über 310 K ist gering wohingegen eine hohe Korrelation bei den Messdaten unterhalb von 305 K mit Q-Faktoren kleiner als 0.08 erhalten werden. Daher ist in diesem Fall die Auswertung der Spektren nur im Niedrigtemperaturregime sinnvoll und ein Vergleich der Orientierungen innerhalb der Probe wird nicht durchgeführt.

4.2.3. (β)-Pinen

Für den Analyten β -Pinen wurde das temperaturabhängige Orientierungsverhalten sowie die Enantiodifferenzierung in Chloroform untersucht. Hierzu wurden LLC-Phasen aus PBPM LG mit jeweils (+)- und (-)- β -Pinen angesetzt und mittels ^2H -NMR und CLIP-HSQC-Spektren im Temperaturbereich von 270-300 K in 10 K Schritten charakterisiert. In den ^2H -NMR-Spektren ist zu sehen, dass der *reversal*-Punkt bei etwa 290 K und damit deutlich unterhalb dessen von IPC als Analyt liegt. Die RDC-Daten für 290 K wurden nicht ausgewertet, da das ^2H -Spektrum kein scharfes Dublett lieferte, sondern ein *Pake-Pattern*-artiges Signal zeigte, welches während der durchgeführten CLIP-HSQC-Messung nicht stabil war. Bei den CLIP-HSQC-Spektren ist anzumerken, dass diese verunreinigt waren. Die Verunreinigung konnte aufgrund der chemischen Verschiebung dem Isomerisierungsprodukt von β -Pinen zu α -Pinen zugeordnet werden, welches insbesondere unter Säurekatalyse isomerisiert.^[212] Trotz der Verunreinigung konnten die Signale des β -Pinsens eindeutig zugeordnet und die zugehörigen RDCs bestimmt werden. Der Verlauf der RDCs in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt einen Vorzeichenwechsel bei der *reversal*-Temperatur mit ansonsten konstantem Verhalten (Abbildung 4-5).

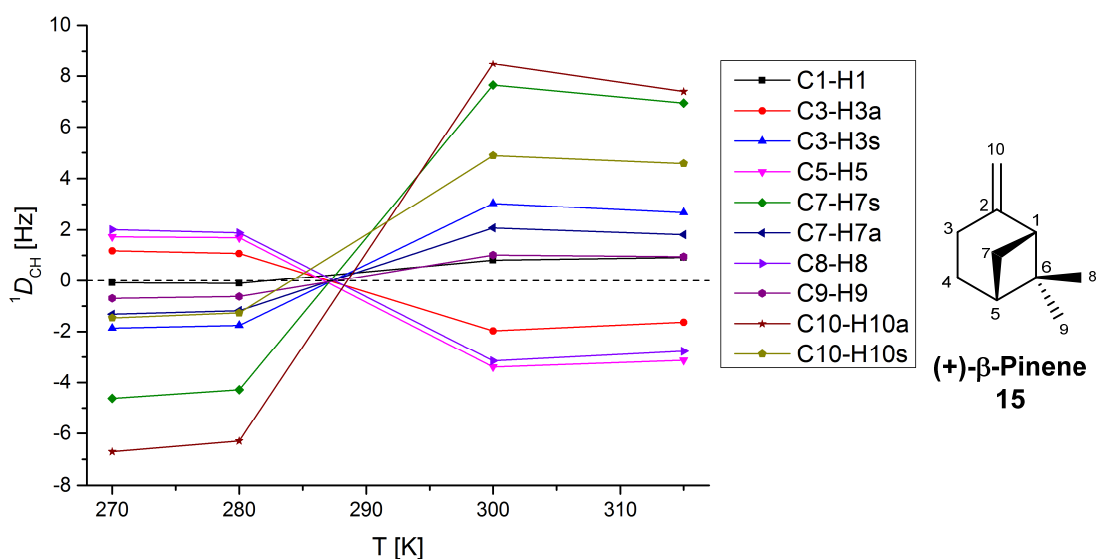


Abbildung 4-5 – Verlauf der RDCs von (+)- β -Pinen in PBPM LG/ CDCl_3 (Probe SJ-2Z) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Fehler der RDCs betragen im Schnitt 0.4 Hz und die Daten können Tabelle 6-16 entnommen werden.

In Tabelle 4-1 werden die $\beta_{5\text{D}}$ -Winkel aus den von RDC@hotFCHT errechneten Tensoren zusammengefasst. Es ist festzustellen, dass sich die Orientierung stark mit der Temperatur verändert und der Betrag für die beiden Enantiomere unterschiedlich ist. Dies äußert sich hier durch eine Temperaturabhängigkeit der Enantiodifferenzierung, welche für β -Pinen bei höheren Temperaturen größer ist. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Eulerwinkel wider (Abbildung 4-6).

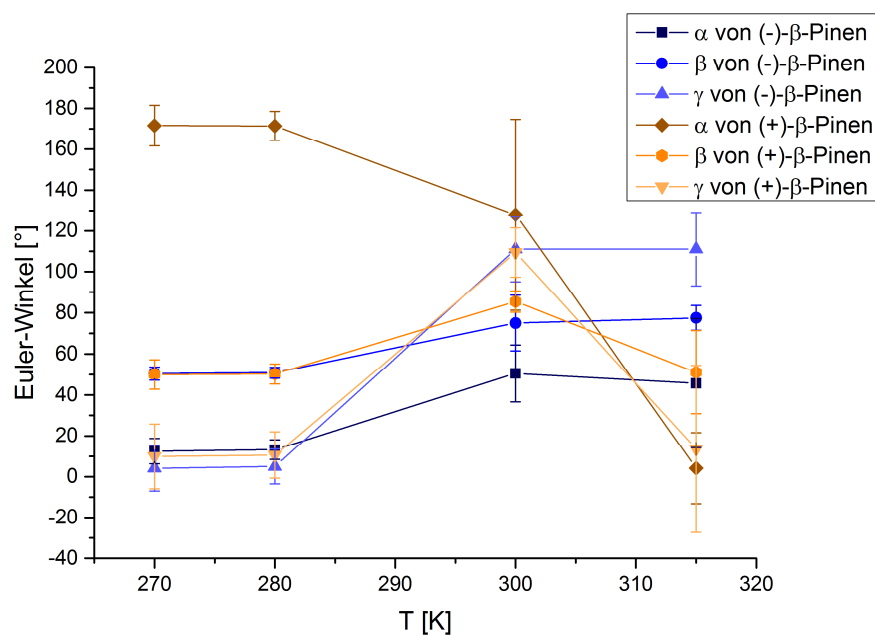


Abbildung 4-6 – Verlauf der Eulerwinkel in Abhängigkeit der Temperatur von β -Pinen in PBPMGLG. Die Fehler der Eulerwinkel bei 300K und 315K sind recht groß, aber der Trend ist erkennbar (siehe Tabelle 6-15 und Tabelle 6-16).

Tabelle 4-1 - Zusammenfassung der β_{SD} -Winkel der verglichenen Orientierungen von β -Pinen in PBPMGLG/ $CDCl_3$.

Temperatur [K]	β_{SD} -Winkel [°]:		Temperatur [K]	β_{SD} -Winkel [°]: Enantiodifferenzierung
	Orientierungsverhalten innerhalb einer Probe			
	(-)- β -Pinen	(+)- β -Pinen	315 K	49.8°
315 K vs. 300 K	2.1°	1.3°	300 K	30.2°
315 K vs. 280 K	60.6°	40.1° ^(a)	280 K	15.1°
315 K vs. 270 K	55.9°	13.9°	270 K	14.3°

(a) Wert scheint fehlerbehaftet zu sein. Der erhaltene Tensor ist nicht gut bestimmt, was sich in der Monte Carlo Simulation widerspiegelt. Insbesondere der Fehler für den Euler Winkel α ist groß.

4.2.4. Campher

Am Beispiel des Analyten Campher wurde erneut die Enantiodifferenzierung untersucht. Hierzu wurden jeweils Proben mit (+)- und (-)-Campher in Chloroform und zusätzlich in THF präpariert. Die ^2H -NMR-Spektren liefern *reversal* Temperaturen von ca. 290 K in Chloroform und ca. 275 K für THF.

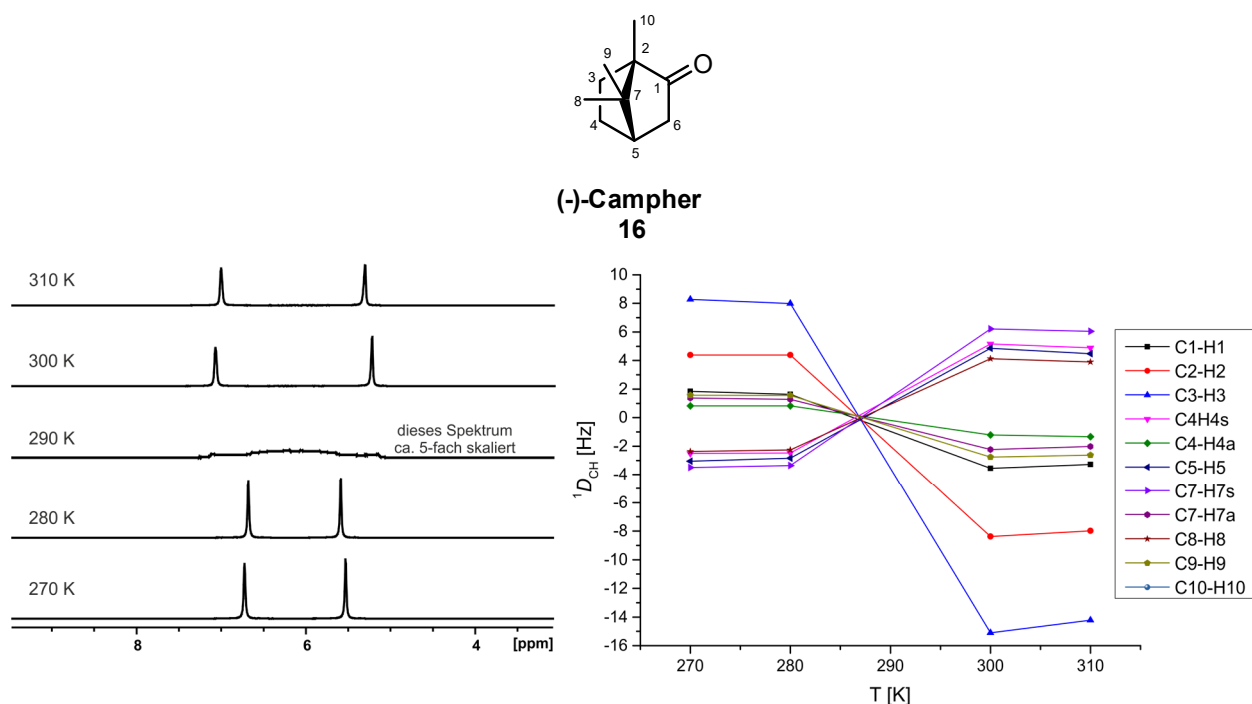


Abbildung 4-7 - ^2H -NMR-Spektren (links) und Verlauf der RDCs (rechts) von (-)-Campher in PBPMGLG/ CDCl_3 (Probe SJ-2P) bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten können Tabelle 6-18 entnommen werden.

Der Verlauf der RDCs in Anhängigkeit der Temperatur in Chloroform verhält sich wie in den vorherigen Beispielen ähnlich und zeigt einen Nulldurchgang bei der ermittelten *reversal* Temperatur (Abbildung 4-7).

Tabelle 4-2 - Zusammenfassung der β_{SD} -Winkel der verglichenen Orientierungen von Campher in PBPMGLG/ CDCl_3 .

β_{SD} -Winkel [°]:			β_{SD} -Winkel [°]:	
Temperatur [K]	Orientierungsverhalten innerhalb einer Probe		Temperatur [K]	Enantiodifferenzierung
	(-)-Campher	(+)-Campher		
310 K vs. 300 K	1.2°	0.9°	310 K	2.3°
310 K vs. 280 K	2.4°	9.3°	300 K	1.4°
310 K vs. 270 K	2.6°	2.7°	280 K	6.3°
			270 K	0.3°

Auch hier können die RDCs bei 290 K nicht ausgewertet werden. Der Vergleich der RDCs und der berechneten Orientierungen von (+)- und (-)-Campher bei gleicher Temperatur liefert

allerding kaum Enantiodifferenzierung (vgl. Tabelle 4-2). Auch bei den Eulerwinkeln können kaum Unterschiede zwischen den Enantiomeren beobachtet werden (siehe Tabelle 6-18 und Tabelle 6-19).

Die Proben mit THF als Lösungsmittel zeigten jedoch ein etwas anderes Verhalten als erwartet. Die ^2H -NMR-Spektren bei Temperaturen oberhalb des *reversal*-Punktes sehen prinzipiell wie zu erwarten aus. Lediglich sind die Signale etwas unsymmetrischen aus, was durch einen schlechten Shim des Spektrometers sowie eines leichten Konzentrationsgradienten innerhalb der Probe hervorgerufen wurde. Dies konnte mittels ^2H -Image-NMR-Spektren^[213] überprüft und bestätigt werden. Bei niedrigeren Temperaturen findet eine zusätzliche Linienverbreiterung statt (vgl. Abbildung 4-8). Hier handelt es sich aber nicht um die zuvor beobachtete Linienform eines *Pake-Patterns*. Trotzdem spricht die starke Linienverbreiterung dafür, dass das Lösungsmittel nicht nur eine Orientierung annimmt, sondern möglicherweise mehrere Vorzugsorientierungen vorliegen.

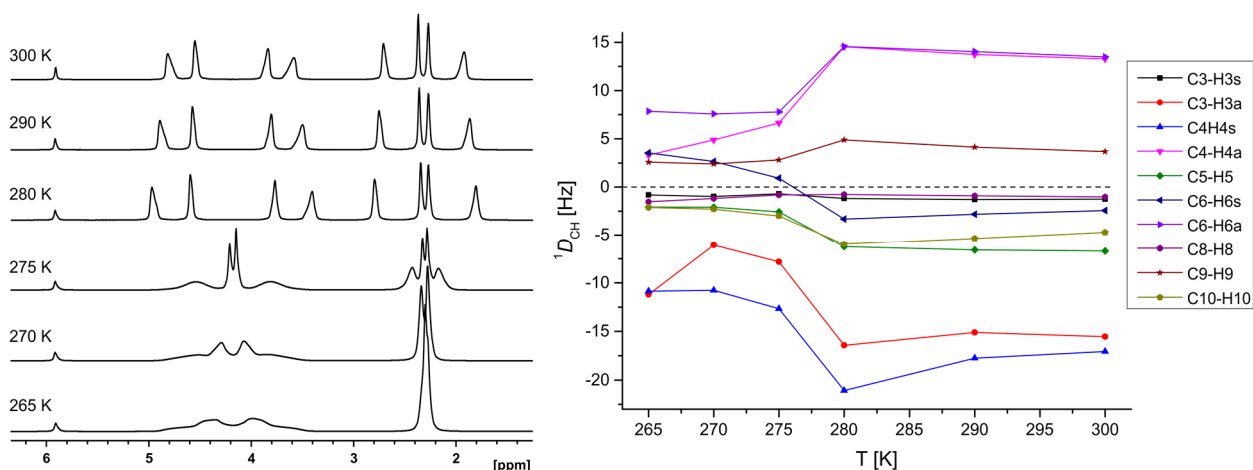


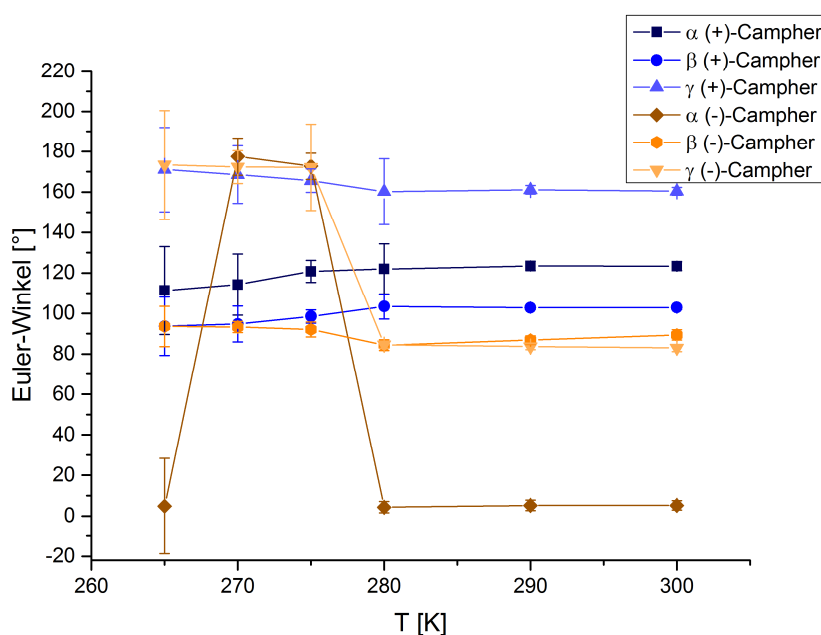
Abbildung 4-8 - ^2H -NMR-Spektren von (+)-Campher in PBPMG/THF- d_8 (Probe SJ-2X) (links; interne Referenz: TCE- d_2 -Kapillare bei 5.91 ppm) und Verlauf der RDCs (rechts) von (-)-Campher in PBPMG/THF- d_8 (Probe SJ-2W) bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten können Tabelle 6-20, Tabelle 6-21 und Abbildung 6-1 entnommen werden.

Überraschenderweise ist diese Linienverbreiterung in den CLIP-HSQC-Spektren, die zur Extraktion der RDCs verwendet werden, nicht so deutlich. Lediglich die Fehler für die RDCs werden bei der Messung bei 265 K etwas größer. Der Verlauf der RDCs ist diesmal nicht durch einen Nulldurchgang gekennzeichnet. Zwar ändern sich die RDCs sprunghaft an der *reversal* Temperatur jedoch nur um einen verhältnismäßig kleinen Betrag. Da die RDCs auch bei den niedrigen Temperaturen präzise bestimmt werden können, scheint die Annahme, dass mehrere Orientierungen für das Lösungsmittel vorliegen, in dieser Art nicht für den Analyten zu gelten. Es ist an dieser Stelle also unklar, warum die Signale im ^2H -NMR so stark verbreitert sind während die CLIP-HSQC-Spektren schmale Linienbreiten aufweisen. Da es sich bei Lösungsmittel und dem Analyt aber auch um verschiedene Spezies handelt, können diese gegebenenfalls unterschiedlich mit dem Polymer wechselwirken, sodass diese Beobachtung offenbar dadurch erklärt werden kann.

Tabelle 4-3 - Zusammenfassung der β_{SD} -Winkel der verglichenen Orientierungen von Campher in PBPMLG/THF- d_8 .

Temperatur [K]	β_{SD} -Winkel [°]:		Temperatur [K]	β_{SD} -Winkel [°]: Enantiodifferenzierung
	Orientierungsverhalten innerhalb einer Probe			
	(-)-Campher	(+)-Campher		
300 K vs. 290 K	3.4°	2.2°	300 K	55.4°
300 K vs. 280 K	7.1°	5.7°	290 K	54.5°
300 K vs. 275 K	15.6°	8.9°	280 K	55.2°
300 K vs. 270 K	22.0°	16.9°	275 K	39.0°
310 K vs. 265 K	24.7°	20.9°	270 K	33.8°
			265 K	32.5°

Da die Fits der experimentellen Daten mit den berechneten Daten gute Übereinstimmung zeigen und die berechneten Tensoren gut bestimmt sind, konnte auch hier das Orientierungsverhalten bei den unterschiedlichen Temperaturen verglichen werden (Tabelle 4-3). Die thermoresponsive Veränderung des Orientierungsverhaltens innerhalb der einzelnen Proben scheint für (+)- und (-)-Campher sehr ähnlich zu sein.


Abbildung 4-9 - Auftragung der Eulerwinkel von von (+)-Campher in PBPMLG/THF- d_8 (Probe SJ-2X) und (-)-Campher in PBPMLG/THF- d_8 (Probe SJ-2W) gegen die Temperatur.

Hierbei ist zu sehen, dass sich die Orientierung nicht sehr sprunghaft ändert sondern eher kontinuierlich und eine Änderung des β_{SD} -Winkels von bis zu 25° in dem untersuchten Temperaturbereich stattfindet. Das ist auch weitestgehend in den Eulerwinkeln zu beobachten

(siehe Abbildung 4-9). Allerdings ist für den α - und β -Eulerwinkel ein Sprung für (-)-Campher am reversal-Punkt zu sehen, sodass die Veränderung der Enantiodifferenzierung so zu erklären ist. Ein weiterer Sprung des α -Eulerwinkels zwischen 265 K und 270 K von (-)-Campher ist vermutlich nicht ein struktureller Sprung, sondern ist auf ein Definitionsproblem des Eulerwinkels zurückzuführen. So ist davon auszugehen, dass der errechnete Winkel inklusive der Fehler einen Wert von 184.4° ergibt und von der Software auf 4.8° umgerechnet wird. Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass die Enantiodifferenzierung im Gegensatz zu den Proben mit Chloroform als Lösungsmittel deutlich messbar ist, sodass eindeutig zwischen den Enantiomeren unterschieden werden kann. Insgesamt entspricht ein β_{5D} -Winkel von über 30° einer sehr guten Enantiodifferenzierung.

4.2.5. Fazit zu den Eigenschaften von PBPMGLG und der Analytenkomptabilität

Die in den vorangegangenen Kapiteln 4.1 und 4.2 vorgestellten neuen Alignmentmedien PBPMGLG und PBPMDLG konnten erfolgreich als enantiodifferenzierende Medien für die Strukturaufklärung eingesetzt werden. Es wurde festgestellt, dass es sich bei PBPMGLG und PBPMDLG um diastereomere Medien handelt, was möglicherweise auf Unterschiede der Seitenkettenkonformation oder beispielsweise unterschiedliche Molekulargewichte der Polymere zurückgeführt werden kann. Genauere Untersuchungen stehen an dieser Stelle noch aus. Es konnte eine hohe Komptabilität mit verschiedenen funktionellen Gruppen anhand von insgesamt fünf Analyten nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist die allgemeine gute Spektrenqualität der NMR-Messungen, wodurch die Extraktion von RDCs einfach durchgeführt werden konnte.

Je nach Analyt und verwendetem Lösungsmittel konnten unterschiedliche Orientierungseigenschaften erhalten werden. In Kapitel 4.2 wurde dann ausschließlich PBPMGLG untersucht, sodass die Orientierungseigenschaften anhand des enantiomorphen Falls (PBPMDLG) nicht final geklärt wurde. Darauf wurde verzichtet, da sich die Polymere diastereomer zueinander verhalten haben und starke Konzentrationsabhängigkeiten beobachtet wurden. Für eine detaillierte Untersuchung wäre es zuerst notwendig, die Polymere in identischen Molekulargewichten mit gleichen PDIs herzustellen.

Bei den weiterführenden Untersuchungen an PBPMGLG wurde festgestellt, dass die *reversal*-Temperaturen von dem Analyt beeinflusst werden. Auch die enantiodifferenzierenden Eigenschaften sind abhängig vom eingesetzten Analyt sowie dem Lösungsmittel. Für diese Abhängigkeiten konnte bisher kein Zusammenhang hergestellt werden. Hierfür wäre eine weit größere systematische Analyse mit unterschiedlichsten Analyten notwendig. Für die Praxisanwendung von PBPMGLG als Alignmentmedium in der Strukturaufklärung empfiehlt es sich daher für jeden Analyten die Messbedingungen zu optimieren. Hierzu gehört insbesondere die Prüfung welches Lösungsmittel und welche Temperatur die besten experimentellen Ergebnisse für die jeweilige Fragestellung liefern. Durch die Möglichkeit der Feineinstellungen der verschiedenen Stellschrauben ist die Komptabilität mit vielen unterschiedlichen organischen Molekülen daher denkbar. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die neuen Alignmentmedien beste Voraussetzungen für die Anwendung in der Strukturaufklärung erfüllen.

4.3. Studien zum Orientierungsverhalten von PBPMG

Im vorangegangenen Kapitel wurden PBPMLG und PBPMDG als neue enantiodifferenzierende Alignmentmedien vorgestellt und über die Analytkompatibilität charakterisiert. Es konnte festgestellt werden, dass das Polymer thermoresponsives Verhalten zeigt. Im Folgenden sollen nun durch zwei verschiedene Ansätze mögliche Ursachen dieses thermoresponsiven Verhaltens genauer studiert werden. Einerseits soll das Polymer durch synthetische Modifikation der Seitenkette so verändert werden, dass eventuell Rückschlüsse auf die Rolle des Biphenyls innerhalb der Seitenkette gezogen werden können. Andererseits soll geprüft werden, ob eine Untersuchung der Quadrupolkopplung durch gezielte Deuterierung des Polymers neue Informationen über das Orientierungsverhalten des Polymers in der flüssigkristallinen Phase liefern kann.

4.3.1. Synthetische Modifikation von PBPMG durch Alkoxy-Einheiten in der Seitenkette

Der Einfluss eines zusätzlichen Mesogens in der Seitenkette bei Hauptketten-flüssigkristallinen Polymeren kann abhängig von der Art der Verknüpfung des Seitenketten-Mesogens an das Polymerrückgrat sein. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, konnten Finkelmann ET AL. feststellen, dass die anisotrop orientierten longitudinal verknüpften Mesogene der Seitenkette zum Erhalt der Flüssigkristallinität von der Polymerhauptkette der untersuchten Polyvinyle durch flexible Spacergruppen entkoppelt sein müssen.^[203]

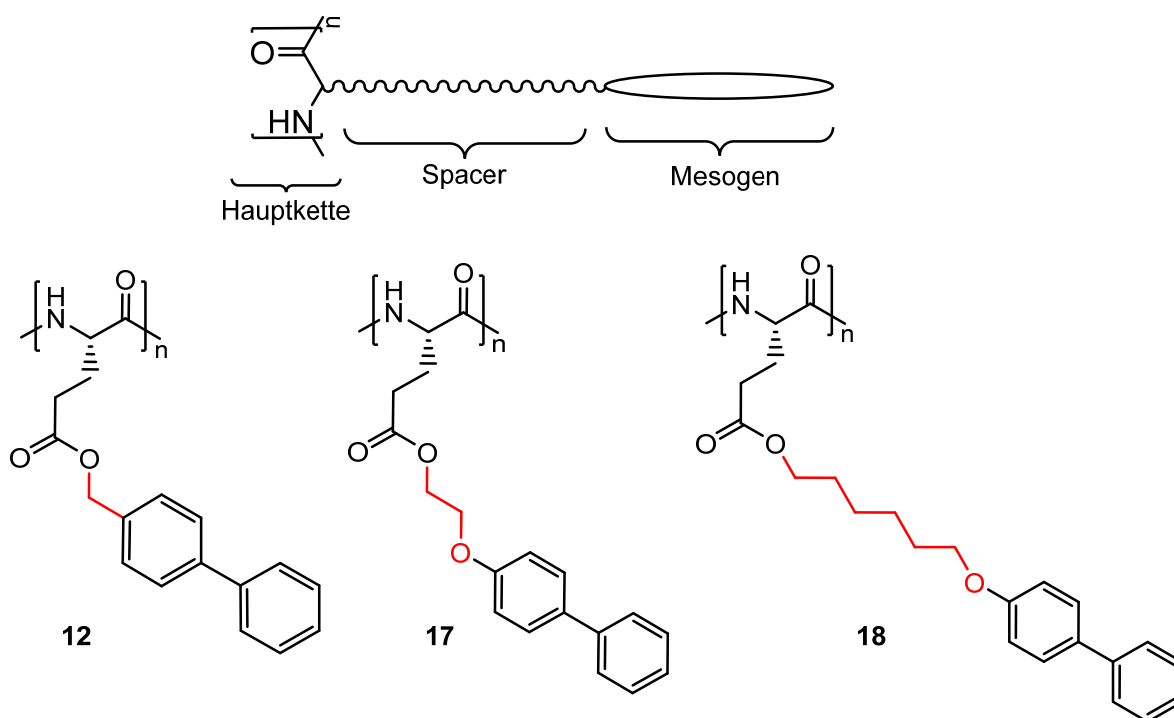


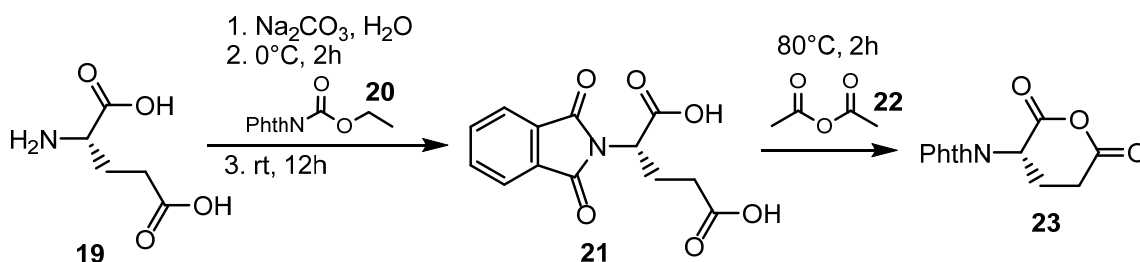
Abbildung 4-10 – Zielstrukturen **17** und **18** zur synthetischen Modifikation von PBPMLG und der schematische Aufbau. Die Bindungen in rot markieren die modifizierten Abschnitte des Moleküls.

Um im Rahmen dieser Arbeit Rückschlüsse auf strukturelle Aspekte und die Rolle des Biphenylmesogens zu ziehen, sollten daher zusätzliche Spacereinheiten eingebracht werden. Bei einer Verstärkung oder Abschwächung des beobachteten thermoresponsiven Effekts könnten so Abhängigkeiten festgestellt und evaluiert werden, ob dies zu einer Entkopplung zwischen Haupt- und Seitenkette führt. Die synthetische Modifikation von PBPMG beinhaltet daher das Einbringen von Alkoxy-Einheiten als Spacer-Einheiten. Ferner wurde durch eine einfachere synthetische Zugänglichkeit auf die Methylengruppe direkt an der Biphenyleinheit verzichtet (rot markiert in Abbildung 4-10 links), da die so erforderlichen Edukte über den Chemikalienhandel günstig erhältlich beziehungsweise weniger Synthesestufen erforderlich sind. Abbildung 4-10 zeigt die gewählten Zielstrukturen **17** und **18** im Vergleich zum PBPMLG.

Prinzipiell kann auch die Glutamatseitenkette bereits als flexibler Spacer angesehen werden. Durch Einbringen der gezeigten C2- beziehungsweise C6-Alkoxy-Einheit wird das Biphenylmesogen jedoch potentiell stärker von der Hauptkette entkoppelt. Dadurch werden auch das chirale Zentrum der Hauptkette und die potenziell chirale Achse des Biphenyls weiter voneinander entfernt. Sisido ET AL. vermuten aufgrund von Kraftfeldrechnungen einen Zusammenhang zwischen der präferierten Hauptkonformation des Biphenyls und dem Stereozentrum in der Hauptkette.^[207] Durch eine Entkopplung könnte dieser Zusammenhang aufgehoben und damit überprüft werden. Außerdem wird für Alignmentmedien eine Abhängigkeit der enantiodifferenzierenden Eigenschaften und der Anzahl der chiralen Bausteine im Polymer beobachtet. So konnte beispielsweise von Hansmann ET AL. beobachtet werden, dass das zusätzliche chirale Zentrum der Seitenkette in PSMBLG und PSMBDG einen Einfluss auf die Enantiodifferenzierung des Alignmentmediums zu besitzen scheint.^[115] Geht durch die Entkopplung eine eventuelle Chiralität des Biphenyls durch konformelle Freiheit verloren, könnte sich dies auch in der Enantiodifferenzierung des Alignmentmediums widerspiegeln. Weiterhin ist aber auch die Seitenkette durch die Biphenyleinheit sterisch anspruchsvoller und kann sich damit gegebenenfalls zusätzlich auf die Enantiodifferenzierung auswirken.^[115] Die Auswirkungen aufgrund dieser möglichen Effekte soll daher im Folgenden geprüft werden.

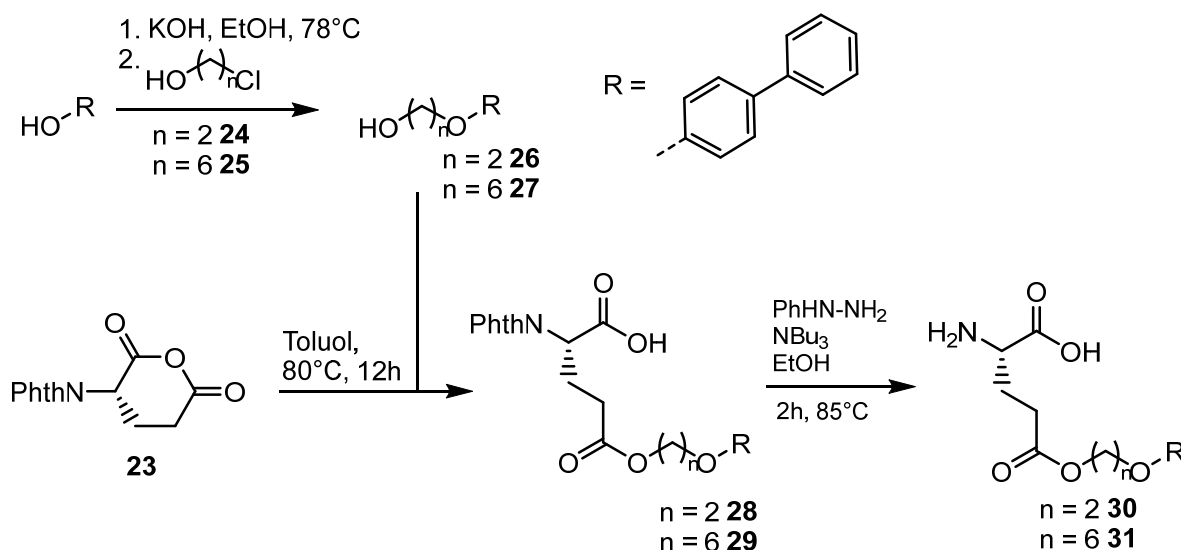
Synthese der Spacer-modifizierten Polymere

Die Synthese der Spacer-modifizierten Polymere erfolgte über die gleiche Syntheseroute wie für PBPMG. Die allgemeine Synthese wird in Schema 4-1 bis 4-3 für die entsprechenden L-konfigurierten Polymere gezeigt. Die Reaktionsführung der D-konfigurierten Polymere wurde analog durchgeführt. Im ersten Schritt wurde ausgehend von L-Glutaminsäure **L-19** die Phthaloylschutzgruppe durch *N*-Carboethoxyphthalimid **20** eingeführt (zu **21**) und durch anschließende Umsetzung mit Essigsäureanhydrid **22** in das entsprechende Anhydrid **23** überführt (Schema 4-1).



Schema 4-1 - Reaktionsschema zur Synthese der Phthaloyl-geschützten Glutaminsäure **23**.

Zur Einführung der Spacer-Einheiten wurde 2-Chlorethanol **24** beziehungsweise 6-Chlorhexanol **25** mit 4-Phenylphenol umgesetzt. Zur Verknüpfung dieser Seitenketten konnte dann die Umsetzung von **26** bzw. **27** mit **23** durchgeführt werden (Schema 4-2).



Schema 4-2 – Synthese der Ester **30** und **31** durch Reaktion der Phthaloyl-geschützten Glutaminsäure **23** mit den Alkoxybiphenylen **26** und **27** und anschließender Entschützung durch Phenylhydrazin.

Laut einer ähnlichen Synthese wird in der Literatur^[204] eine regioselektive Umsetzung zu dem γ -substituierten Produkt beschrieben. Bei der hier durchgeführten Synthese konnte jedoch auch das α -substituierte Produkt erhalten werden. Dies konnte insbesondere an der chemischen Verschiebung des α -C-Proton beobachtet werden (Abbildung 4-11). Durch das Integrieren des entsprechenden Signals konnte bestimmt werden in welchem Verhältnis die Produkte entstanden sind. Eine Trennung der Regioisomere durch Kristallisation oder säulenchromatographische Aufreinigung war nicht erfolgreich. Auf weitere Aufreinigungsversuche wurde verzichtet, da angenommen wurde, dass bei der Herstellung des NCAs das α -substituierte Produkt nicht umgesetzt und während der NCA-Aufreinigung einfacher abgetrennt werden kann. Die Entfernung der Schutzgruppe durch Phenylhydrazin lieferte die freien Ester **30** und **31** (Schema 4-2).

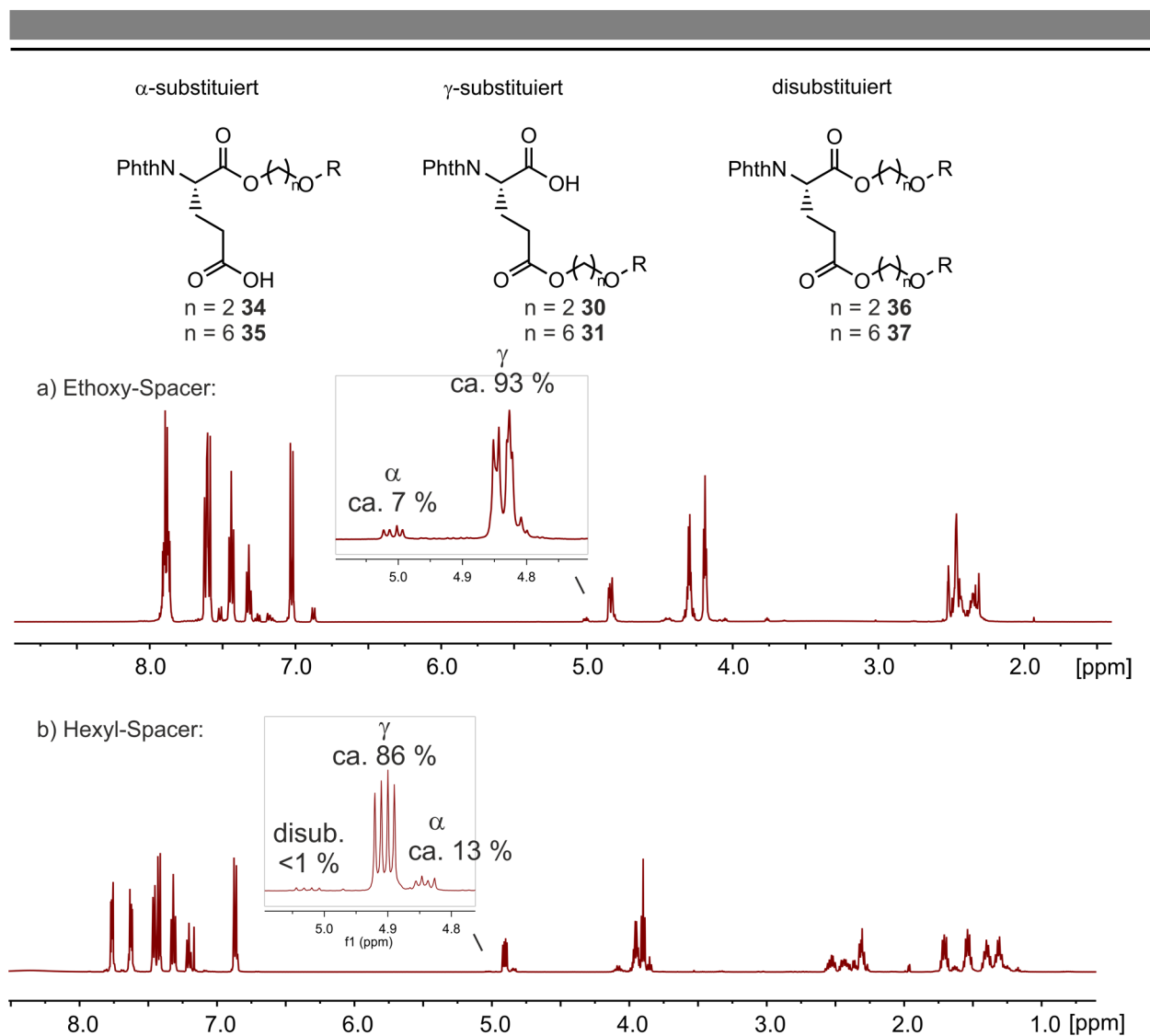
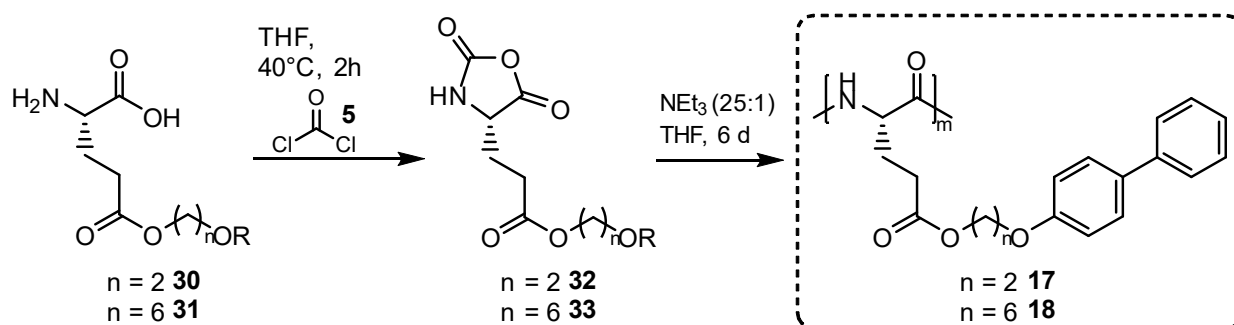


Abbildung 4-11 – ^1H -NMR-Spektren der Phthaloylgeschützten Ester **30** und **31**. Es ist zu sehen, dass neben dem gewünschten dem γ -substituierten Produkt auch das α -substituierte Produkt bzw. sogar das disubstituierte Produkt entstanden ist.

Die Ester wurden durch Phosgenierung in die NCAs überführt und anschließend mit Triethylamin zu **17** und **18** polymerisiert (Schema 4-3). Durch Triethylamin als Initiator werden hohe Molekulargewichte (ca. 10^6 g/mol) aufgrund des vorherrschenden AMM-Mechanismus erwartet.^[191]



Schema 4-3 Synthese der NCAs **32** und **33** durch Umsetzung mit Phosgen **5** und anschließender Polymerisation durch Triethylamin zur Herstellung der Polymere **17** und **18**.

Die Polymere konnten in D und L-Konfiguration hergestellt werden, jedoch unterscheiden sich die erhaltenen Molekulargewichte sowie die Polydispersitäten trotz einheitlich eingesetzter Monomer zu Initiator-Verhältnisse teilweise stark voneinander. Die Polymerisation mittels Triethylamin als Initiator läuft über den AMM ab. Hier wird erwartet dass sehr hohe Molekulargewichte von bis zu 10^6 g/mol erhalten werden. Für einige Polymere könnte nur ein Molekulargewicht von $5\text{-}7\cdot 10^3$ g/mol festgestellt werden, was nur etwa 20 Wiederholungseinheiten entspricht, wohingegen für andere Polymere Molekulargewichte von bis zu 10^6 g/mol erhalten wurden. (vgl. Tabelle 4-4 sowie Tabelle 6-1).

Tabelle 4-4 – Übersicht über durchgeführte Synthesen und der dabei erhaltenen Molekulargewichte der Spacer-modifizierten Polymere.

Polymer	Versuchsnummer	[M]/[I]-Verhältnis	M_w [g/mol]	PDI
D-17	JB-01-13	25/1	$1.51\cdot 10^6$	3.26
D-18	JB-01-15	25/1	$3.26\cdot 10^5$	2.28
L-17	DAH-01-15	25/1	$7.54\cdot 10^3$	1.25
L-17	DS-01-16	25/1	ca. $5\cdot 10^3$ (a)	n.b.
L-18	DAH-01-09	25/1	$2.0\cdot 10^5$	2.38
L-18	DS-01-17	25/1	ca. $7\cdot 10^3$ (a)	n.b.
L-17	SJ-03-45	25/1	$2.1\cdot 10^4$	1.74

(a) Mit MALDI-TOF bestimmt. Hierbei ist nicht bestätigt, ob die gesamte Substanz ionisiert werden konnte.

Das erwartete Molekulargewicht für Triethylamin wurde damit nur teilweise erfüllt und es wird davon ausgegangen, dass im Falle der niedrigen Molekulargewichte möglicherweise nicht mit nicht vollständig getrockneten Lösungsmitteln oder unter nicht-inerten Bedingungen gearbeitet wurde, sodass die anionische Polymerisation beeinträchtigt wurde. Die Synthesen wurden hierzu überwiegend im Rahmen von Fortgeschrittenen Praktika unter meiner Anleitung von Judith Bruns, Daniel Huth und Dominic Schirra durchgeführt.

Charakterisierung der hergestellten Polymere mittels CD-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Helixgängigkeit und einer eventuell vorliegenden Vorzugskonformation der Biphenyleinheit wurden die Polymere CD-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der CD-Spektren von PBPMGLG und der strukturellen Ähnlichkeit zu **17** und **18** ist zu erwarten, dass ein negativer Cotton-Effekt bei etwa 212 nm für eine rechtsgängige α -Helix beziehungsweise ein positiver Cotton-Effekt für eine linksgängige α -Helix zu beobachten sein wird.^[207] Weiterhin wäre zu erwarten, dass die Biphenyleinheit bei 258 nm ebenfalls einen Cotton-Effekt aufweist sofern eine Vorzugskonformation eingenommen wird. Zur

Vergleichbarkeit der CD-Spektren mit der Literatur wurden diese wie für PBPMLG in THF als Lösungsmittel aufgenommen. Eine zusätzliche Untersuchung in Chloroform als Lösungsmittel wäre ebenfalls interessant, ist jedoch aufgrund des hohen UV-cut-off von Chloroform in einem vergleichbaren Messsetup derzeit nicht möglich. In Abbildung 4-12 ist das CD-Spektrum von L-17 bei 20°C zu sehen. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis ist gering, weshalb das Spektrum daher nicht eindeutig zu interpretieren ist. Anhand des Absorptionsmaximums bei 212 nm und dem Vergleich mit den CD-Spektren von PBPMLG kann jedoch ein negativer Cotton-Effekt, der auf eine rechtsgängige helikale Struktur im Polymerrückgrat hindeutet, beobachtet werden. Im Bereich um 258 nm, wo eine optische Aktivität der Biphenyleinheit zu erwarten wäre, kann nichts beobachtet werden. Durch Variation der Temperatur oder Konzentration wurden keine Veränderungen erzielt.

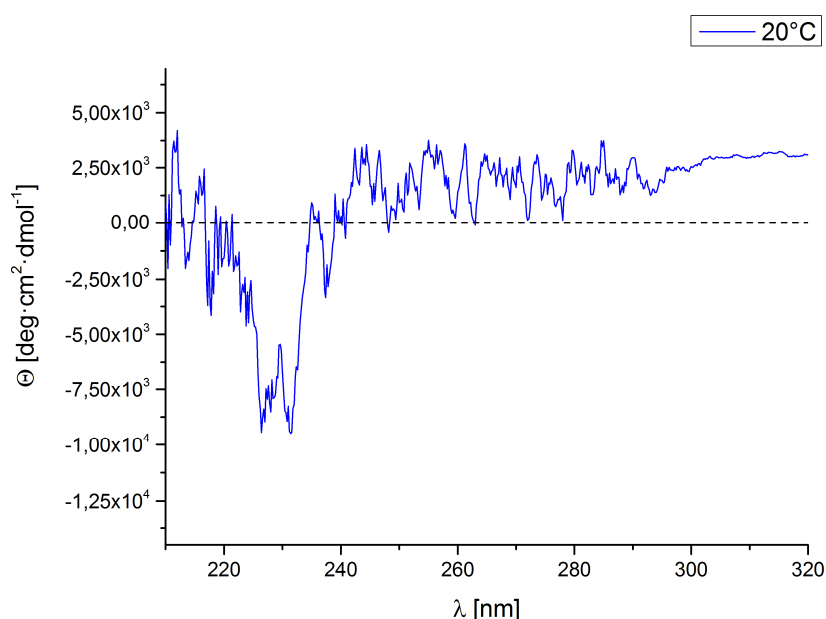


Abbildung 4-12 - CD-Spektrum von L-17 bei 20°C (0.208 g/L in THF).

Das Molekulargewicht von $7.5 \cdot 10^3$ g/mol entspricht einem Polymer mit etwa 20 Wiederholungseinheiten. Die Anzahl der Monomereinheiten pro Helixwindung einer α -helikalen Struktur in Polypeptiden entspricht 3.7.^[214] Wird angenommen, dass 17 auch in α -helikaler Form vorliegt entsprechen 20 Wiederholungseinheiten lediglich etwa fünf bis sechs Helixwindungen. Für PBLG ist bekannt, dass dieses bei Polymerisationsgraden unterhalb von 18 Wiederholungseinheiten neben der α -helikalen Struktur auch β -Faltblatt-Strukturen annimmt.^[215] Es ist also denkbar, dass aufgrund der kurzen Polymerkette die Struktur nur zu einem geringen Teil helikal vorliegt und daher das Signal-zu-Rausch Verhältnis der CD-Spektren gering ist. Das Polymer wurde anschließend auf flüssigkristallines Verhalten untersucht wobei allerdings keine LLC-Phase hergestellt werden konnte. Für einen erfolgreichen Einsatz als Alignmentmedium wäre es also notwendig, das Polymer erneut mit einer höheren Kettenlänge zu synthetisieren.

Im Gegensatz dazu sind die CD-Spektren des potentiell enantiomeren Polymers **D-17** aussagekräftiger (vgl. Abbildung 4-13). Es ist zwar anzumerken, dass auch hier das Signal-zu-Rausch Verhältnis nicht optimal ist, jedoch können die Signale eindeutig interpretiert werden. Bei 20°C ist zu sehen, dass der Cotton Effekt des Rückgrats, der als Schnittpunkt mit der X-Achse bei etwa 210 nm zu beobachten ist entgegengesetzt zu dem von **L-17** ist. Es ist außerdem eine klare Thermoresponsivität zu beobachten und der generelle Verlauf ist dem des PBPMGDG ähnlich. Die Signalintensität der CD-Bande des Polymerrückgrats bei etwa 230 nm nimmt mit steigender Temperatur geringfügig ab. Das Signal bei ca. 260 nm, welches dem Biphenylbaustein zugeordnet wird, zeigt ebenfalls eine temperaturabhängige Veränderung die als Abnahme des Cotton-Effekts zu deuten ist, bei der gleichzeitig ein Wechsel des Vorzeichens (Änderung der Steigung) zu beobachten ist. Die Änderung der Steigung wäre demnach einer Umkehr des Cotton-Effekts der Biphenylbande für **D-17** gleichzusetzen und liegt hier zwischen 20 und 30°C. Im Gegensatz dazu kann für PBPMGDG eine tatsächliche Umkehr des Vorzeichens beobachtet werden. Allerdings liegt die Temperatur um etwa 30°C niedriger als bei **D-17**. Dieser Vorzeichenwechsel weist auf konformelle Veränderungen hin, die vermutlich auf die Umkehr zwischen P- und M-Konfiguration der Biphenylachse zurückzuführen sind. Die Abnahme der Intensität mit steigender Temperatur weist zusätzlich auf zunehmende Flexibilität hin, sodass die Hauptkonformation bei höheren Temperaturen möglicherweise nicht mehr sehr hoch populiert ist beziehungsweise durch Rotation verloren geht.

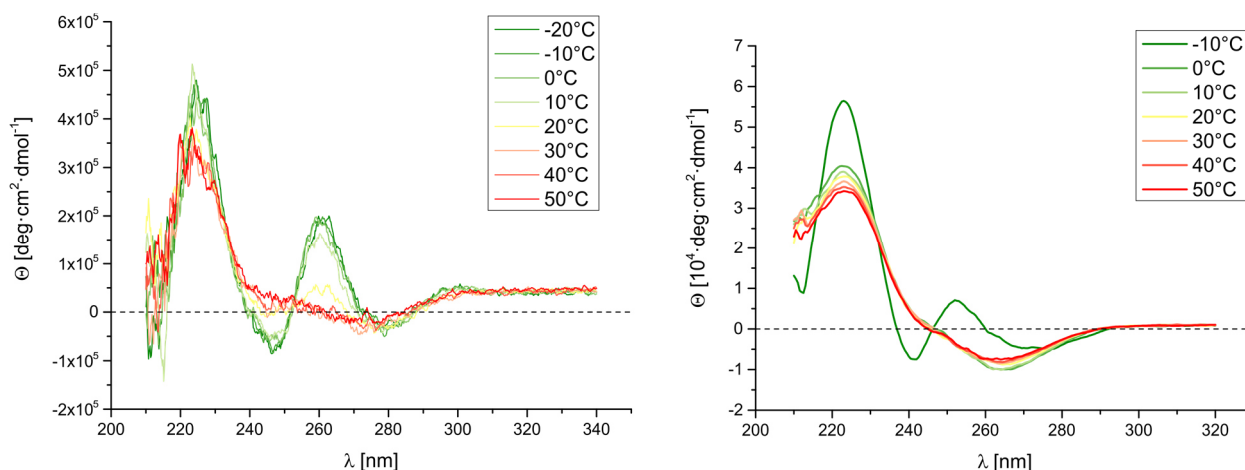


Abbildung 4-13 - CD-Spektrum von **D-17** (links; 0.015 g/L in THF) und zum Vergleich PBPMGDG (rechts; 0.162 g/L in THF) bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Verbesserung des Verhältnisses von Signal zu Rauschen wurden weiterhin zusätzlich Messungen bei einer jeweils 10-fach höheren und niedrigeren Konzentration durchgeführt, da die HT-Spannung (engl. *high tension*) der Photomultiplier-Röhre einen kritischen Wert, der von der Firma Jasco bei 700 V angegeben wird, übersteigt. Das bedeutet, dass nicht genug Signal bei dem Detektor ankommt. Hierbei konnte jedoch die Spektrenqualität nicht verbessert werden,

vielmehr wurde das CD-Signal der Biphenylregion nicht mehr abgebildet, sodass auf weitere Versuche an dieser Stelle verzichtet wurde.

Bereits der Befund, dass sich die optische Aktivität von **D-17** in Bezug auf die Temperatur im Vergleich zu PBPMDG verändert, kann somit auf die strukturelle Veränderung innerhalb der Seitenkette zurückgeführt werden. Die Abnahme der Intensität der Biphenylbande könnte durch die induzierte Entkopplung aufgrund der zunehmenden Flexibilität erklärt werden. Die höhere Temperatur für die Thermoresponsivität von **D-17** im Vergleich zu PBPMDG ist jedoch kontraintuitiv, sodass nicht klar ist, welcher Prozess hier einen Einfluss hat. Weiterführende Analysen werden im nächsten Abschnitt durch Untersuchung des flüssigkristallinen Verhaltens und den Eigenschaften als Alignmentmedium durchgeführt.

Die Polymere mit der größeren Spacereinheit, **L-18** und **D-18**, wurden ebenfalls bezüglich ihrer optischen Aktivität bei verschiedenen Temperaturen mittels CD-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 4-14).

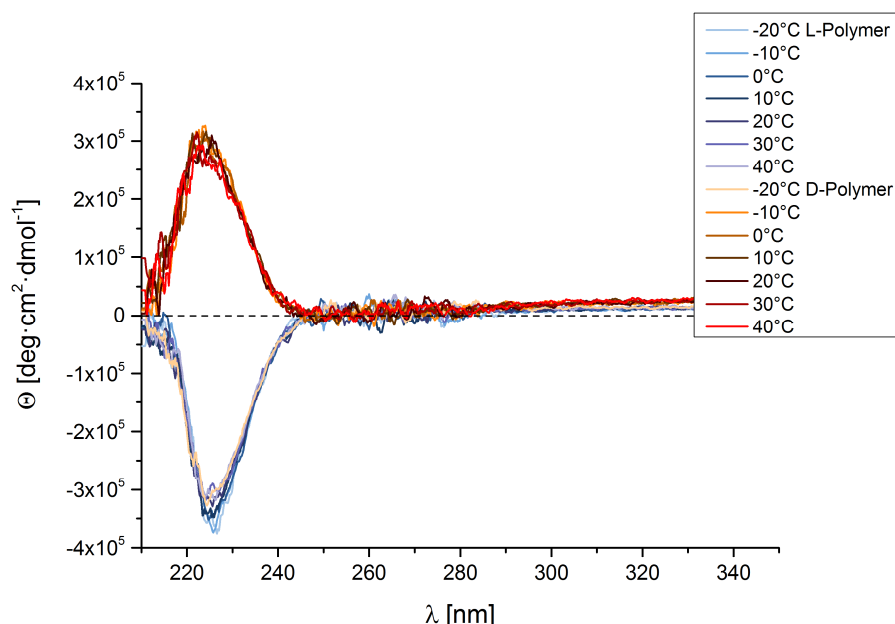


Abbildung 4-14 - CD-Spektrum von **L-18** (blau, 0.04 g/L in THF) und **D-18** (rot, 0.0224 g/L) bei verschiedenen Temperaturen.

Insgesamt kann für beide Polymerkonfigurationen über den untersuchten Temperaturbereich kaum Thermoresponsivität beobachtet werden. Zwar sinken die Signalintensitäten der CD-Banden bei 222 nm bei steigender Temperatur, jedoch ist dieser Effekt nicht stark ausgeprägt. Darüber hinaus ist kein Cotton-Effekt bei 258 nm zu beobachten. Es fällt jedoch auf, dass im Bereich von 250 bis 280 nm das Rauschen stärker ausgeprägt ist. Durch Veränderung der Konzentration konnte dies nicht optimiert werden. An dieser Stelle kann nicht garantiert werden, ob nicht doch ein schwacher Cotton-Effekt durch das Rauschen überlagert wird. Das Nichtvorhandensein einer CD-Bande der Biphenylgruppe würde für den Verlust der Chiralität der Biphenylachse sprechen, da hier keine optische Aktivität zu beobachten ist. Es ist also

anzunehmen, dass keine Hauptkonformation der Biphenylachse vorliegt, wobei hier zu prüfen wäre, ob dies durch die Spacerlänge oder andere äußere physikalische Einflüsse begründet werden kann. Darüber hinaus ist zu sagen, dass sich die CD-Spektren der Polymere **L-18** und **D-18** nahezu wie Enantiomere verhalten.

Flüssigkristallines Verhalten der Polymere

Im nächsten Schritt wurde geprüft, ob die hergestellten Polymere flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Wie bereits erwähnt, konnte für **L-17** keine Phase hergestellt werden. Für **D-17** sowie **L-18** und **D-18** konnte jeweils flüssigkristallines Verhalten in Chloroform nachgewiesen werden. Hierzu wurden von den Polymeren zunächst Proben mit einer Gewichtskonzentration im Bereich von 10-15 % hergestellt und zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern betrachtet. Die charakteristische Doppelbrechung wurde hierbei durch Aufhellen des Dunkelfeldes sichtbar und es konnten außerdem die charakteristischen Schlierentexturen eines Flüssigkristalls beobachtet werden. Zur Charakterisierung wurden anschließend LLC-Phasen nahe der kritischen Konzentration hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Testanalyt wurde Isopinocampheol (IPC) gewählt, um die Daten mit den Ergebnissen von PBPMG (siehe Kapitel 4.1) vergleichen zu können. Insbesondere das temperaturabhängige Verhalten sowie die enantiodifferenzierenden Eigenschaften stehen hierbei im Fokus.

Charakterisierung des Alignmentverhaltens von **D-17**

Nachdem optisch bereits eine LLC-Phase von **D-17** durch Doppelbrechung nachgewiesen werden konnte, zeigt auch die Untersuchung mittels ^2H -NMR-Spektroskopie, dass Anisotropie vorliegt. Es wurde eine Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ für das Deuteriumsignal des orientierten Lösungsmittels CDCl_3 in Form eines Dubletts erhalten. In Abbildung 4-15 werden die ^2H -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel der Probe von **D-17** mit (-)-IPC gezeigt. Der Verlauf der Quadrupolaufspaltung für die Proben von (+)- und (-)-IPC ist nahezu identisch, diese weicht lediglich um 2 % ab, was im Bereich des experimentellen Fehlers liegt. Der Betrag der Quadrupolaufspaltung steigt erwartungsgemäß kontinuierlich mit sinkender Temperatur zwischen 320 K und 280 K. Zwischen 280 K und 270 K ändert sich diese sprunghaft um einen Faktor von etwa -1/2. Die Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung wurden durch Q.E.COSY Experimente^[150] bestimmt. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem, welches für PBPMG und PBPMG beobachtet wurde. Dies weist auf eine Reorientierung des Lösungsmittels von paralleler Anordnung des Quadrupolmoments zu senkrechter Ausrichtung hin.

Ob diese neuartigen Polymere auch als Alignmentmedium kleiner organischer Moleküle verwendet werden konnten, wurde im nächsten Schritt untersucht. Zur Ermittlung der Orientierungseigenschaften wurden CLIP-HSQC-Spektren^[154] aufgenommen, die $^1\text{T}_{\text{CH}}$ -Kopplungen der Analyten (+)- und (-)-IPC extrahiert und die RDCs bestimmt.

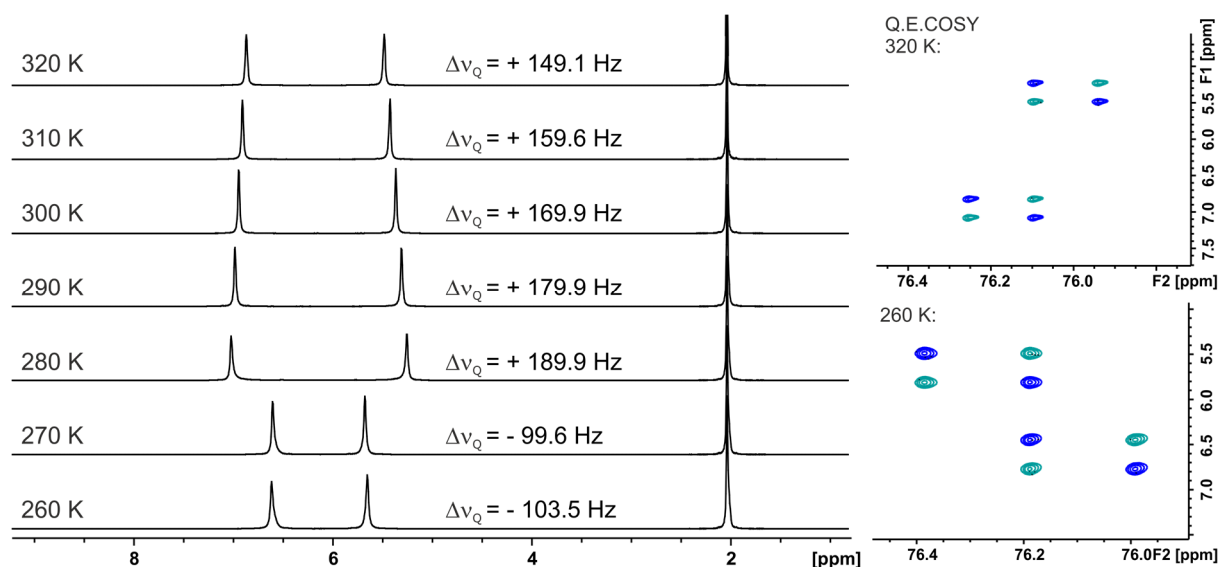


Abbildung 4-15 – Bestimmung der Quadrupolaufspaltung von $d\text{-}17$ in CDCl_3 (10.3 % w/w, Probe SJ-3A) bei unterschiedlichen Temperaturen. Als interne Referenz wurde eine Aceton-Kapillare (2.1 ppm) hinzugefügt. Links: ^1H -NMR-Spektren; rechts: Q.E.COSY-Spektren.

Die CLIP-HSQC-Korrelationsspektren zeigten eine sehr gute Spektrenqualität und die RDCs lagen im Bereich zwischen -15 und +15 Hz, sodass von einer schwachen Orientierung gesprochen werden kann. Die starke Änderung der Quadrupolaufspaltung am *reversal*-Punkt spiegelt sich ebenso in den erhaltenen RDCs wider (Abbildung 4-16). Auch hier ist eine sprunghafte Änderung aller RDCs zwischen 270 K und 280 K zu beobachten, was ebenfalls ein ähnliches Verhalten zu den Beobachtungen bei PBPMLG darstellt.

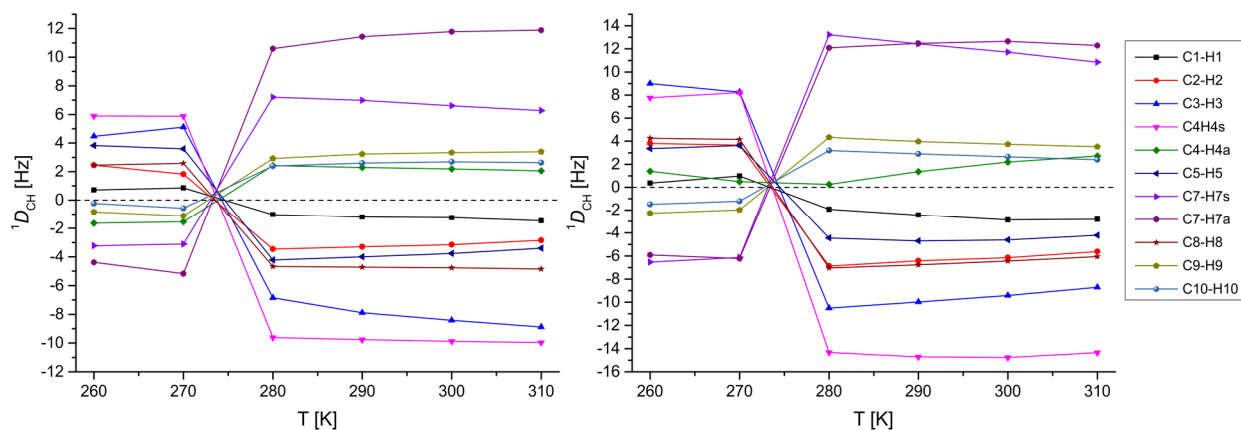


Abbildung 4-16 - Verlauf der RDCs von IPC in $d\text{-}17$ / CDCl_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Links: $(-)\text{-IPC}$ (Probe SJ-3A); rechts: $(+)\text{-IPC}$ (Probe SJ-3B). Der Fehler der RDCs liegt durchschnittlich bei 0.3 Hz. Genauere Werte können Tabelle 6-22 und Tabelle 6-23 entnommen werden.

Um den Einfluss der Temperaturabhängigkeit zu untersuchen, wurden die Orientierungsparameter mit der Software RDC@hotfcht berechnet und verglichen. Die Korrelation zwischen experimentell bestimmten und anhand des Tensors errechneten RDCs für IPC war mit Qualitätsfaktoren kleiner 0.1 in allen Fällen sehr hoch, wodurch die allgemeine

Eignung als Alignmentmedium bestätigt werden kann. Zur Quantifizierung der Enantiodifferenzierung wurden die β_{SD} -Winkel zwischen den Orientierungen von (+)- und (-)-IPC sowie die Orientierungsunterschiede innerhalb der einzelnen Proben bei den verschiedenen Temperaturen bestimmt (siehe Tabelle 4-5). Es zeigt sich, dass die Enantiodifferenzierung zunächst mit sinkender Temperatur abnimmt und unterhalb der *reversal*-Temperatur wieder zunimmt. Die Orientierung innerhalb der einzelnen Proben scheint zunächst für (+)- und (-)-IPC ähnlich zu sein. Dies drückt sich auch in der Enantiodifferenzierung aus, die sich mit abnehmender Temperatur nur geringfügig verändert.

Tabelle 4-5 – Zusammenfassung der β_{SD} -Winkel der verglichenen Orientierungen von IPC in **D-17**/ CDCl_3 in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur [K]	β_{SD} -Winkel [°]: Orientierungsverhalten innerhalb einer Probe		Temperatur [K]	β_{SD} -Winkel [°]: Enantiodifferenzierung
	(-)-IPC	(+)-IPC		
310 vs. 300	2.8	2.4	310	11.8
310 vs. 290	3.9	4.6	300	9.5
310 vs. 280	8.8	7.7	290	8.6
310 vs. 270	9.2	11.7	280	8.5
310 vs. 260	13.8	16.2	270	11.8
			260	18.5

Zur besseren Visualisierung der Orientierungsänderung wurden in Abbildung 4-17 der Verlauf der Eulerwinkel in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Hier ist zu sehen, dass die β - und γ -Eulerwinkel für (+)- und (-)-IPC sehr ähnlich verlaufen und keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Der α -Eulerwinkel zeigt jedoch insbesondere für (+)-IPC eine Temperaturabhängigkeit mit der größten Änderung unterhalb von 280 K, sodass die Enantiodifferenzierung bei Temperaturen unterhalb des *reversal*-Punktes hauptsächlich auf Änderung der Orientierung von (+)-IPC zurückgeführt werden kann.

Das Orientierungsverhalten sollte anschließend noch in THF als Lösungsmittel analysiert werden. Das Herstellen einer LLC-Phase mit **D-17** in $\text{THF-}d_8$ war jedoch nicht möglich. Bei einer Konzentration von 15 % w/w konnte keine Quadrupolaufspaltung anhand von Doppelbrechung beobachtet werden und in höheren Konzentrationen war das Polymer nicht mehr löslich.

Insgesamt gesehen ist das untersuchte Orientierungsverhalten von **D-17** dem von PBPMG sehr ähnlich. Die größten Unterschiede der beiden Polymere bestehen in der Temperaturabhängigkeit des *reversal*-Punktes. PBPMG weist einen *reversal*-Punkt der Quadrupolaufspaltung in THF bei ca. 270 K und in CDCl_3 bei 300 K auf, die optische Aktivität ändert sich laut Literaturdaten lediglich in THF als Lösungsmittel bei 270 K. Mittels CD-Spektroskopie konnte ebenfalls für 270 K eine Thermoresponsivität in THF festgestellt werden. **D-17** zeigt den *reversal*-Punkt der CD-Werte

in THF bei ca. 300 K. Die Quadrupolaufspaltung ändert sich in CDCl_3 bei 270 K. In THF konnte dies bisher noch nicht getestet werden. Dieser Zusammenhang scheint eher kontraintuitiv zu sein. Hängen die Eigenschaften aus optischer Aktivität, den CD-Spektroskopie-Werten und der Orientierung während der NMR-Messungen direkt miteinander zusammen, wäre zu erwarten, dass eine Veränderung in der Seitenkette konsequent die *reversal*-Temperaturen absenkt oder erhöht. Da dies nicht der Fall ist, stellt sich die Frage, ob bei den verschiedenen Methoden das gleiche Phänomen betrachtet wird oder zwei unterschiedliche Ursachen für die unterschiedlichen *reversal*-Temperaturen verantwortlich sind.

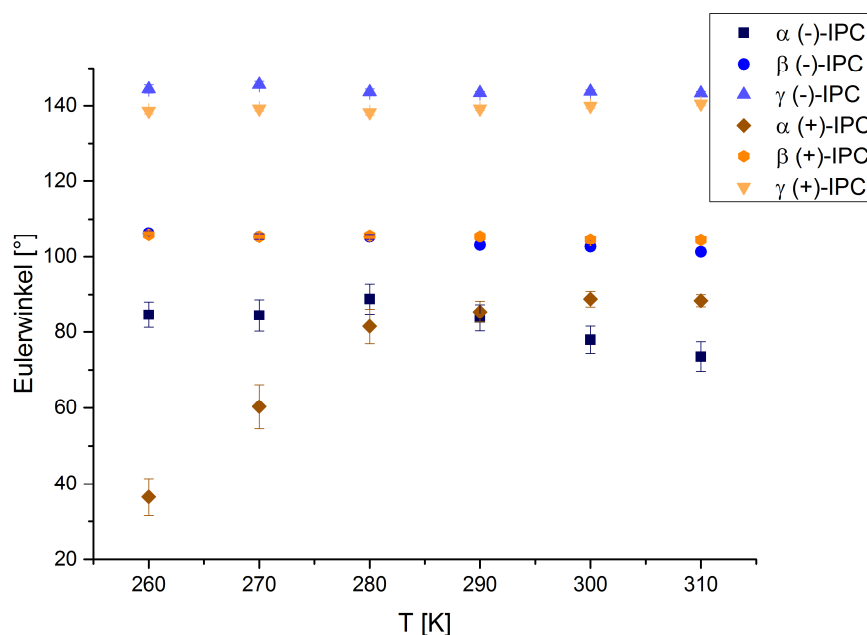


Abbildung 4-17 – Verlauf der Eulerwinkel von (+) und (-)-IPC in **D-17** / CDCl_3 in Abhängigkeit der Temperatur. Werte können Tabelle 6-22 und Tabelle 6-23 entnommen werden.

Weitere denkbare Erklärungen wären, dass die unterschiedlichen Lösungsmittel, die hier betrachtet wurden, dieses Phänomen unterschiedlich beeinflussen oder das Magnetfeld während der NMR-Messung einen Effekt beiträgt. Hierzu wären zusätzliche Messmethoden notwendig, welche im Fazit dieses Kapitels diskutiert werden.

4.3.2. Charakterisierung des Alignmentverhaltens von **L-18** und **D-18**

Für die Polymere **L-18** und **D-18** wurden jeweils LLC-Phasen mit (+)- und (-)-IPC in CDCl_3 bei einer Konzentration von etwa 13.5 % w/w hergestellt. Diese Proben wurden mittels ^2H -NMR-Spektren auf ihr flüssigkristallines Phasenverhalten untersucht (vgl. Abbildung 4-18). Es wurden scharfe Dubletts für Chloroform erhalten. Eine Ausnahme bildet das ^2H -NMR-Spektrum bei 320 K. Hier ist neben dem Dublett ein Singulett für Chloroform zu beobachten, welches einem schwachen isotropen Signal entspricht. Für die spätere RDC-Auswertung wurde daher auf diese Temperatur verzichtet, da hier die kritische Konzentration der Probe minimal unterschritten

wurde. Im Temperaturbereich zwischen 260 K und 320 K konnte kein *reversal*-Punkt festgestellt werden. Das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung wurde durch Q.E.COSY bestimmt und war in allen Fällen positiv.

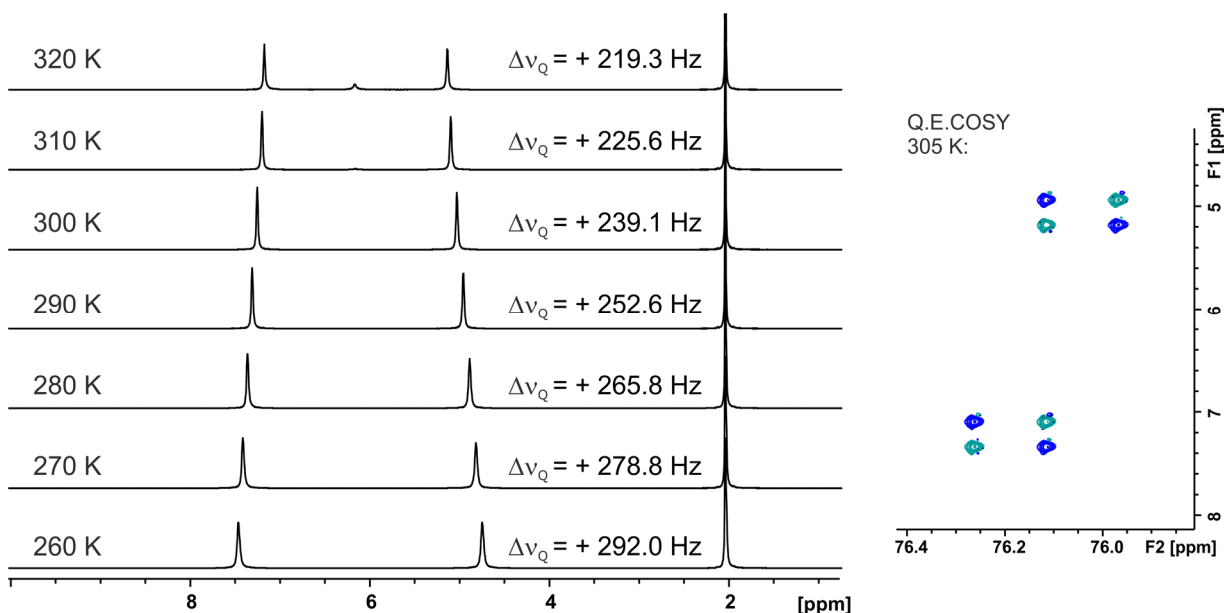


Abbildung 4-18 - Bestimmung der Quadrupolaufspaltung von **D-18** in CDCl_3 (13.5 % w/w, Probe SJ-2T) bei unterschiedlichen Temperaturen. Als interne Referenz wurde eine Aceton-Kapillare (2.1 ppm) hinzugefügt. Links: ^2H -NMR-Spektren; rechts: Q.E.COSY-Spektrum bei 305 K.

Vom Betrag der Quadrupolaufspaltung unterschieden sich die beiden „enantiomeren“ Polymere um ca. 40 Hz, was vermutlich auf unterschiedliche Kettenlängen (**L-18**: $M_w = 3.26 \cdot 10^5$ g/mol, PDI: 2.28; **D-18**: $M_w = 2.0 \cdot 10^5$ g/mol, PDI: 2.38) oder ähnliches zurückgeführt werden kann. Eine genauere Untersuchung der kritischen Konzentration könnte vermutlich einen Zusammenhang aufstellen, wurde jedoch an dieser Stelle nicht durchgeführt.

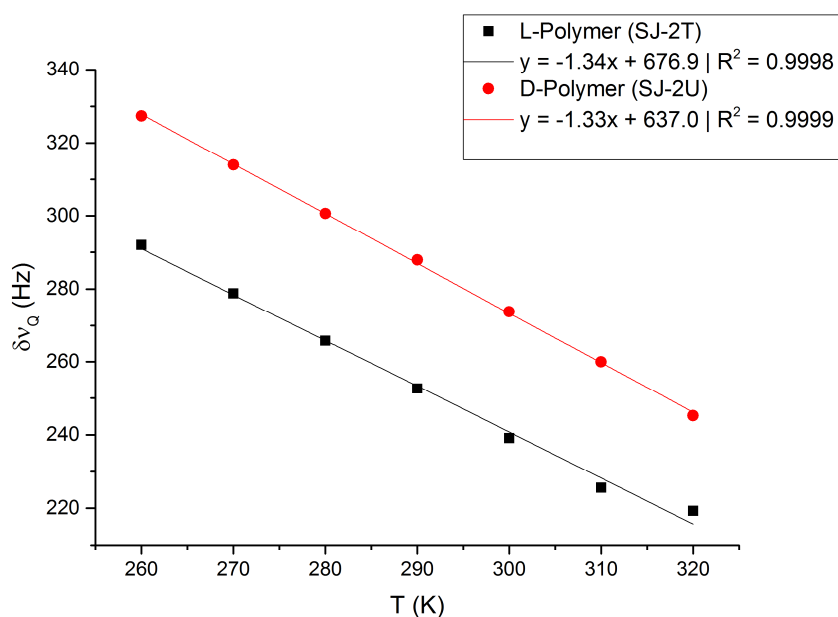


Abbildung 4-19 – Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Temperatur von **L-18** und **D-18** in CDCl_3 .

Bei Auftragung der Quadrupolaufspaltung gegen die Temperatur fällt auf, dass ein linearer Zusammenhang besteht und für beide Polymere die gleiche Steigung erhalten wird (siehe Abbildung 4-19). Das Ausbleiben der Thermoresponsivität zeigt sich auch in der Abhängigkeit der ermittelten RDCs von IPC. Die Daten sind in Abschnitt 6.5.7 tabellarisch zusammengefasst. Diese ändern sich beim Variieren der Temperatur nur stetig und es kann keine abrupte Änderung festgestellt werden. Die extrahierten RDCs liegen im Bereich von -30 bis +20 Hz. Dies entspricht immer noch einer schwachen Orientierung des Analyten. Relativ gesehen, sind die RDCs größer als in den bisher untersuchten Polymeren PBPMG und D-17. Das kann aber durch die höhere kritische Konzentration von **18** begründet werden. Darüber hinaus ist anzumerken, dass die Spektrenqualität etwas geringer ist als für die Proben der Polymere PBPMG und D-17, was sich auch in den Fehlern der RDCs widerspiegelt. Das Orientierungsverhalten wurde durch Vergleich der verschiedenen Orientierungen zur Ermittlung der enantiodifferenzierenden Eigenschaften analysiert (vgl. Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6 - Zusammenfassung der β_{5D} -Winkel der verglichenen Orientierungen von IPC in D-18 und D-18 in CDCl_3 in Abhängigkeit von der Temperatur. In der obersten Zeile ist angegeben, welcher Parameter gleich ist und in Zeile zwei wird angegeben, was variiert und damit verglichen wird. Zur besseren Nachvollziehbarkeit werden außerdem die Probenbezeichnungen der verglichenen Proben in grau angegeben, deren Zusammensetzung in Kapitel 6.4 eingesehen werden können. Genauere Werte können Tabelle 6-24 bis Tabelle 6-27 entnommen werden.

Temp eratur [K]	L-Polymer	D-Polymer	(+)-IPC	(-)-IPC	„Enantiofal I“ 1	„Enantiofal I“ 2	PBPMG
	(+)/(–)IPC	(+)/(–)IPC	D/L- Polymer	D/L- Polymer	L-(+)IPC / D-(–)IPC	L-(–)IPC / D- (+)IPC	(+)/(–)IPC
	SJ-2B/SJ-2T	SJ-2U/SJ-2C	SJ-2U/SJ-2B	SJ-2C/SJ-2T	SJ-2B/SJ-2C	SJ-2U/SJ-2T	[216]
310	11.1°	8.0°	12.4°	6.5°	4.7°	3.7°	18.0
300	13.7°	8.9°	14.4°	9.0°	5.6°	6.2°	13.0
290	18.3	10.9°	17.3°	13.1°	8.3°	8.1°	8.8
280	23.5°	11.8°	19.0°	15.9°	10.5°	12.5°	15.6
270	30.0°	13.7°	24.5°	20.1°	14.7°	12.6°	24.1
260	38.9°	19.0°	31.2°	29.2°	16.6°	15.2°	-

Der Vergleich ergibt, dass die Enantiodifferenzierung mit abnehmender Temperatur größer wird. Dieser Effekt ist in den verschiedenen konfigurierten Polymeren unterschiedlich stark ausgeprägt. So kann in L-18 eine größere Enantiodifferenzierung beobachtet werden. Der Vergleich der Enantiofälle liefert Hinweise, dass die Orientierungen, die durch die Polymere auf IPC übertragen werden, nicht gleichartig sind. Dadurch kann gesagt werden, dass sich die Polymere nicht wie wahre Enantiomere verhalten. Wären die Polymere in all ihren Eigenschaften enantiomer zueinander, würde bei diesem Vergleich unter Berücksichtigung von experimentellen

Fehlern ein β_{5D} -Winkel von nahezu 0° erhalten werden. Anhand der Fehler der Eulerwinkel (vgl. Daten in Tabelle 6-24 bis Tabelle 6-27) ist der Fehler des β_{5D} -Winkel eher klein und die erhaltenen β_{5D} -Winkel für die „Enantiofälle“ 1 und 2 liegen somit außerhalb des Fehlerbereichs. Um konkrete Aussagen zu treffen, eine mögliche Konzentrationsabhängigkeit auszuschließen und um zu sagen zu können, ob die theoretisch enantiomeren Polymere sich wie Diastereomere verhalten, müssten wiederum Molekulargewichte und PDIs der Polymere identisch sein. Es ist jedoch anhand der Daten davon auszugehen, dass unterschiedliche diastereomorphe Wechselwirkungen mit den Polymeren eingegangen werden und die Seitenkette einen Einfluss auf das Orientierungsverhalten besitzt, wenn auch keine optische Aktivität der Biphenylachse in den CD-spektroskopischen Messungen bei der verwendeten Konzentration festgestellt werden konnte. Im Vergleich zu PBPMG ist die Enantiodifferenzierung etwa im gleichen Größenbereich. Für PBPMG wurden im Schnitt β_{5D} -Winkel von etwa 20° erhalten.

Um auch die Lösungsmittelabhängigkeit der neuartigen Polymere zu bewerten, wurde von **L-18** jeweils eine LLC-Probe in THF- d_8 mit (+)- und (-)-IPC mit einer Konzentration von 24.5 % w/w angefertigt. Bei der Messung der ^2H -NMR-Spektren zeigt sich, dass vier Dubletts für die zwei enantiotope Deuteronenpaare von THF- d_8 erhalten werden (siehe Abbildung 4-20). Dies spiegelt die Erwartung für chirale Flüssigkristalle wider. Ferner ist beim Absenken der Temperatur auffällig, dass erneut ein *reversal*-Punkt zwischen 275 und 270 K erhalten wird. Bei 250 K werden nur noch zwei breite Signale erhalten, was auf einen Zusammenbruch der LLC-Phase bei niedrigen Temperaturen hinweist.

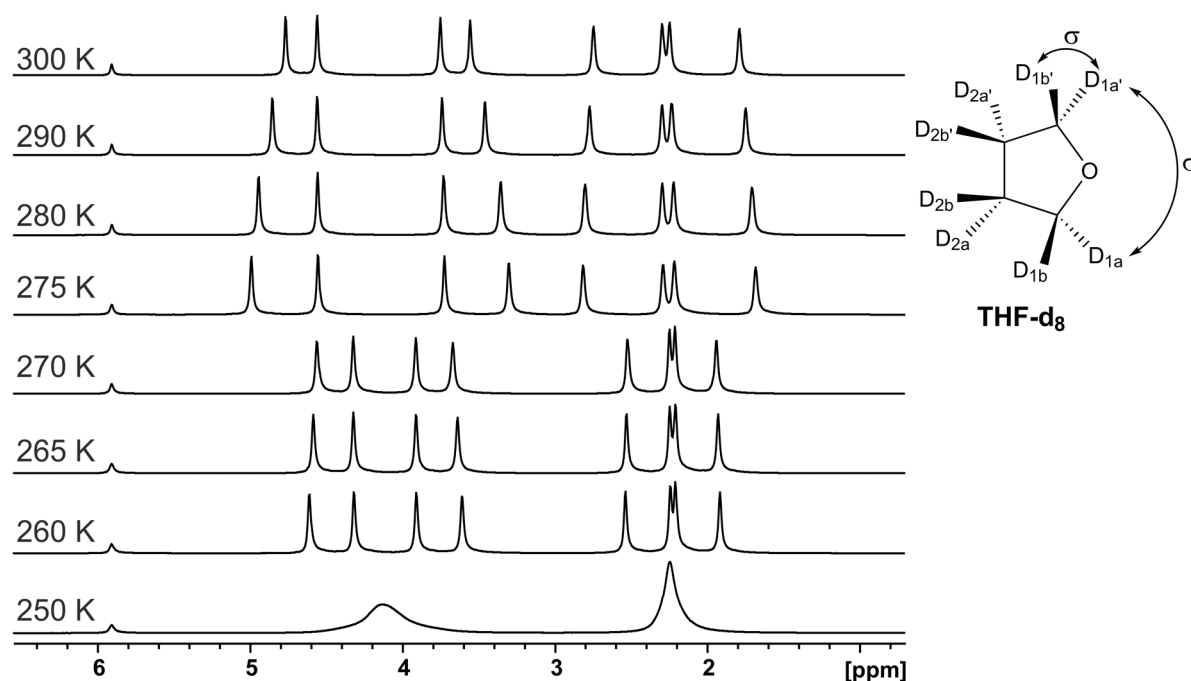


Abbildung 4-20 - ^2H -NMR-Spektren von **L-18** in THF- d_8 (14.5 % w/w, Probe SJ-3H) bei unterschiedlichen Temperaturen. Als interne Referenz wurde eine TCE- d_2 -Kapillare (5.91 ppm) hinzugefügt.

Die beobachtete Thermoresponsivität ist auch im Vorzeichenwechsel der RDCs zu sehen. Die extrahierten RDCs reichen von -13 bis +9 Hz (vgl. Abbildung 4-21). Die genauen Daten können Abschnitt 6.5.7 entnommen werden.

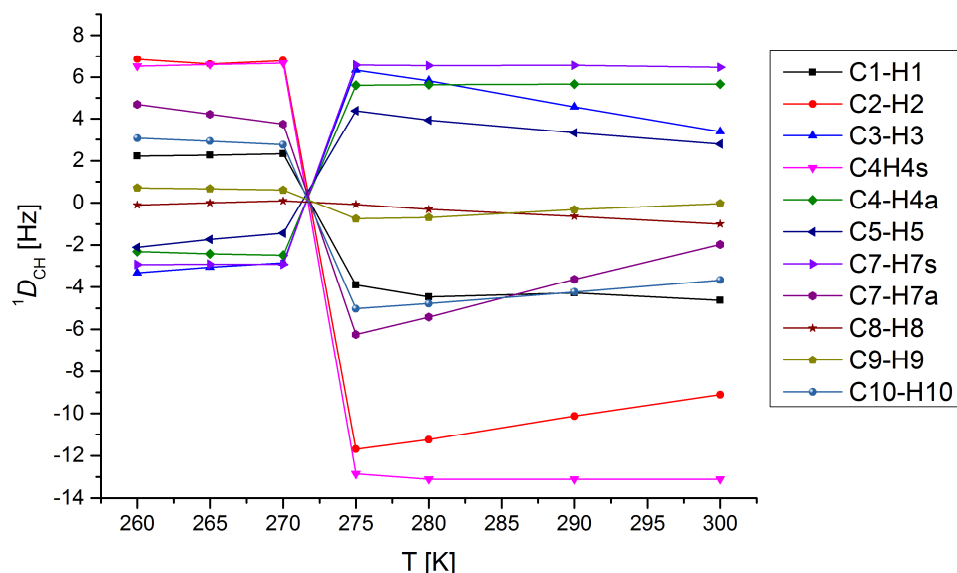


Abbildung 4-21 - RDCs von (-)-IPC in L-18/THF- α_8 (14.5 % w/w, Probe SJ-3H) bei unterschiedlichen Temperaturen. Genauere Werte können Tabelle 6-28 und Tabelle 6-29 entnommen werden.

Im nächsten Schritt wurde die Enantiodifferenzierung in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Veränderung der Orientierungen innerhalb der einzelnen Proben analysiert (vgl. Tabelle 4-7). Die generelle Enantiodifferenzierung für IPC ist mit einem β_{5D} -Winkel von über 70° groß. Auffällig hier ist, dass die Enantiodifferenzierung fast keiner Thermoresponsivität unterliegt.

Tabelle 4-7 - Zusammenfassung der β_{5D} -Winkel der verglichenen Orientierungen von IPC in L-18/THF- α_8 in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur [K]	β_{5D} -Winkel [$^\circ$]: Orientierungsverhalten innerhalb einer Probe		Temperatur [K]	β_{5D} -Winkel [$^\circ$]: Enantiodifferenzierung
	(-)-IPC	(+)-IPC		
			300	77.6
300 vs. 290	7.1	10.9	290	70.9
300 vs. 280	14.3	19.0	280	70.1
300 vs. 275	16.8	23.8	275	69.4
300 vs. 270	17.4	25.6	270	69.4
300 vs. 265	20.5	27.2	265	72.6
300 vs. 260	23.0	31.4	260	73.1

Im Gegensatz dazu war für PBPMG eine Schwankung der Enantiodifferenzierung von 30-90° zu beobachten. Die Orientierung innerhalb der einzelnen Proben verändert sich durch Temperaturänderung. Da dies aber für beide Enantiomere des IPCs offenbar gleichmäßig geschieht, spiegelt sich das nicht in der Enantiodifferenzierung wider. Außerdem ist zu sehen, dass sich die Orientierungen nahe der *reversal*-Temperatur ebenfalls kaum ändern, obwohl dies aufgrund der Änderung der Quadrupolaufspaltung und dem Verlauf der RDCs zuerst erwartet wurde. Eine Möglichkeit dies genauer zu betrachten, wäre die Analyse der Eulerwinkel (siehe Abbildung 4-22). Es fällt jedoch auf, dass die Fehlerwerte der Eulerwinkel sehr groß sind. Darüber hinaus ist ein Sprung zwischen 280 K und 290 K zu sehen. Dieser ist jedoch noch nicht auf den *reversal*-Punkt zurückzuführen, da dieser zwischen 270 K und 275 K zu beobachten ist. Vielmehr ist dieser Sprung auf eine mathematische Umsortierung während der RDC-Auswertung des Programms RDC@hotfcht zurückzuführen. Eine Auswertung der Eulerwinkel ist somit nicht möglich.

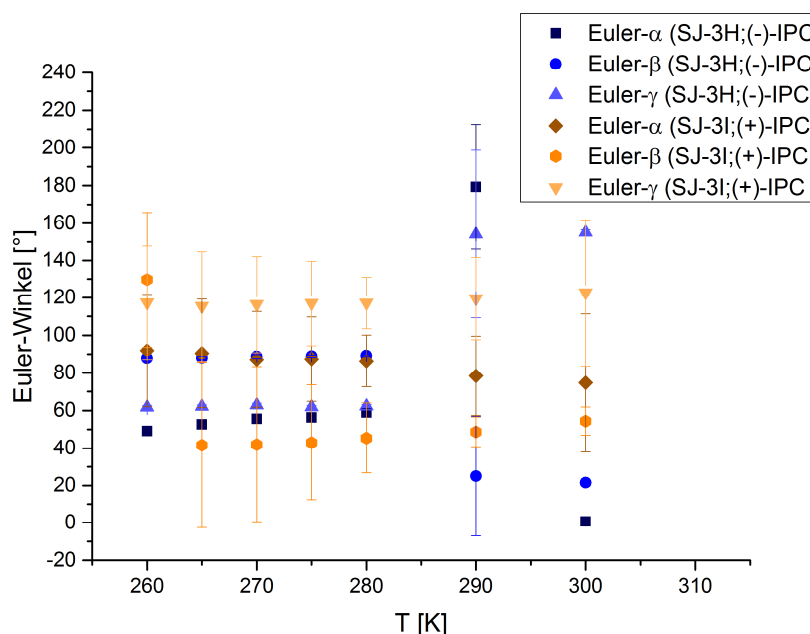


Abbildung 4-22 – Auftragung der Eulerwinkel (+)- und (-)-IPC in **L-18**/ THF-*d*₆ in Abhängigkeit der Temperatur. Genauere Werte können Tabelle 6-28 und Tabelle 6-29 entnommen werden.

Als nächstes wäre es aufschlussreich, das D-konfigurierte Polymer zu untersuchen, um die enantiomeren Fälle zu betrachten. Als Voraussetzung müssten beide Polymere gleiche Molekulargewichte und PDIs aufweisen. Wenn dann ein Winkel von nahe 0° bei diesen Fällen beobachtet werden würde, könnte dadurch auf enantiomere Polymere geschlossen werden. Damit wären weitere Rückschlüsse auf eine mögliche Entkopplung der Biphenylachse von dem Polymerrückgrat zulässig. Ein Vergleich von **D-18** mit **L-18** konnte aber an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, da das hergestellte Polymer **D-18** in einer niedrigen Ausbeute erhalten wurde und für die CDCl₃-Proben bereits vollständig aufgebraucht wurde. Eine erneute Synthese von **D-18** wäre hierzu notwendig.

Fazit und Ausblick zum Orientierungsverhalten von modifizierten PBPMG

Die Zielpolymere **17** und **18** wurden erfolgreich synthetisiert. **L-17** konnte nur in mit einer kurzen Kettenlänge hergestellt werden und zeigte kein flüssigkristallines Verhalten. Für die anderen Polymere **D-17**, **D-18** mit **L-18** wurden LLC-Phasen hergestellt und konnten als Alignmentmedium untersucht werden. Die im NMR beobachtete *reversal*-Temperatur wurde bei **D-17** im Vergleich zu PBPMG in Chloroform um ca. 30 K herabgesetzt, für **18** war keine Thermoresponsivität in Chloroform zu beobachten. Für THF als Lösungsmittel konnten aufgrund von Löslichkeitsproblemen keine LLC-Phasen von **D-17** hergestellt werden. Die *reversal*-Temperatur von **18** in THF lag bei 270 K und ist der von PBPMG gleich. Eine Erklärung könnte sein, dass die *reversal*-Temperatur sehr lösungsmittelabhängig ist und unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Analyt und LLC-Phase beispielsweise in Form von H-Brücken Donator/Akzeptor-Fähigkeiten in den unterschiedlichen Lösungsmitteln stattfinden. Möglicherweise dominieren in Chloroform Wechselwirkungen die durch größere Flexibilität in der Seitenkette, induziert durch eine höhere Spacerlänge, beeinflusst werden. In THF dagegen finden möglicherweise andere Wechselwirkungen, die unabhängig von der Spacerlänge sind, statt. Hierbei handelt es sich an dieser Stelle aber um reine Spekulation und die Art der Wechselwirkungen kann nicht spezifiziert werden. Für eine detaillierte Betrachtung wären weitere Messungen notwendig. In erster Linie sollten hierzu die Polymere **L-17** und **D-17** mit möglichst identischer Kettenlänge hergestellt werden und auf Flüssigkristallinität insbesondere in THF getestet werden. Anschließend sollten die ausstehenden NMR-Messungen in Anhängigkeit der Temperatur durchgeführt werden, damit diese mit den Ergebnissen von **18** sowie PBPMG verglichen werden können. Nur wenn hier klare Tendenzen zu erkennen sind, können zulässige Rückschlüsse formuliert werden. Für eine exakte Betrachtung sollten jedoch alle Polymere (PBPMG, PBPMG, **L-17**, **D-17**, **18** sowie **18**) durch eine systematische Synthese in identischem Molekulargewicht und Dispersität vorliegen.

Ferner wäre interessant zu klären, ob das gleiche Phänomen bei den Messungen der CD-Spektroskopie und der NMR-Spektroskopie betrachtet wird. Die Konzentrationen bei der CD-Spektroskopie sind sehr viel geringer als in den LLC-Phasen, die für die NMR-Spektroskopie verwendet werden. Hierzu könnte es hilfreich sein CD-Spektren einer flüssigkristallinen Phase zu messen und in den so erhaltenen Spektren Hinweise auf einen möglichen Zusammenhang zu finden. Idealerweise mit und ohne Magnetfeld, um auch diese Einflüsse mit abzudecken.

Aus den hier gewonnenen Erkenntnissen kann davon angegangen werden, dass die Thermoresponsivität sowohl mit dem Abstand zwischen Hauptkette und der Biphenyleinheit als auch mit dem Lösungsmittel zusammenhängt. Jedoch können synthetische Veränderungen auch andere strukturelle Eigenschaften (z.B. sterischer Anspruch, Kettenlänge, zusätzliche H-Brücken) erzeugen und so stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob hierdurch noch andere Effekte das Orientierungsverhalten beeinflussen. Über das (Re)-Orientierungsverhaltens im Magnetfeld konnte durch diese Daten keine Erkenntnisse gewonnen werden. Es ist zwar auch hier für die ^2H -

NMR-Spektren häufig ein *reversal*-Punkt zu beobachten, bei der sich die Quadrupolaufspaltung um den Faktor $-1/2$ ändert. Hierzu wäre eine systematische Synthese zur Erzeugung von umfangreicheren Messdaten, die eine detailliertere Untersuchung zulässt, notwendig. Außerdem läge hierbei eine größere Herausforderung auf den Messdaten der Lösungsmittels auf das Verhalten des Polymer selbst zu schließen. Um der Ursache der Thermoresponsivität von PBPMG genauer auf den Grund zu gehen, wäre es daher sinnvoll das Polymer selbst ohne strukturelle Modifikationen hinsichtlich seines (Re)-Orientierungsverhaltens im NMR zu untersuchen. Eine hierfür geeignete Strategie könnte die gezielte Deuterierung des Polymers darstellen. Dadurch wäre es möglich die Orientierung des Polymers selbst im Magnetfeld zu messen und damit Rückschlüsse zur Wechselwirkung auf den Analyten zu ziehen. Erste Versuche hierzu werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.3.3. Deuterierungsstudien von PBPMG

Abe ET AL. konnte durch Deuterium-NMR-Studien mit Hilfe verschieden markierter PBLG-Proben den flüssigkristallinen Zustand untersuchen und Informationen über die relative Orientierung der Seitenketten zur Polymerhauptkette gewinnen.^[139] Im Folgenden soll geprüft werden, ob dies auch für PBPMG umsetzbar ist und dadurch Hinweise auf den Ursprung der beobachteten Thermoresponsivität erhalten werden können. Ist die Thermoresponsivität auf strukturelle Änderungen des Polymers selbst zurückzuführen, sollte dies so nachweisbar sein. Die Betrachtung der zeitabhängigen Reorientierung des Polymers, wie es bisher nur für die Lösungsmittelmoleküle beobachtet wurde, könnte Rückschlüsse zu lassen, in wie weit die Thermoresponsivität mit dem Polymer selbst zusammenhängt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich die Quadrupolaufspaltung der Lösungsmittelmoleküle am *reversal*-Punkt um den Faktor -1/2 ändert, wodurch darauf zu schließen ist, dass die Anordnung zwischen parallel zu senkrecht wechselt. Ob diese Änderung auch auf das Polymer zurückzuführen ist wäre interessant. Hierzu müsste zunächst geprüft werden, ob entsprechende deuterierte Polymere synthetisch zugänglich sind, um anschließend diese mittels ²H-NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Die folgenden Ergebnisse dieses Abschnitts fassen die Studien einer von mir betreuten Masterarbeit von D. Schirra zu diesem Projekt zusammen.^[217]

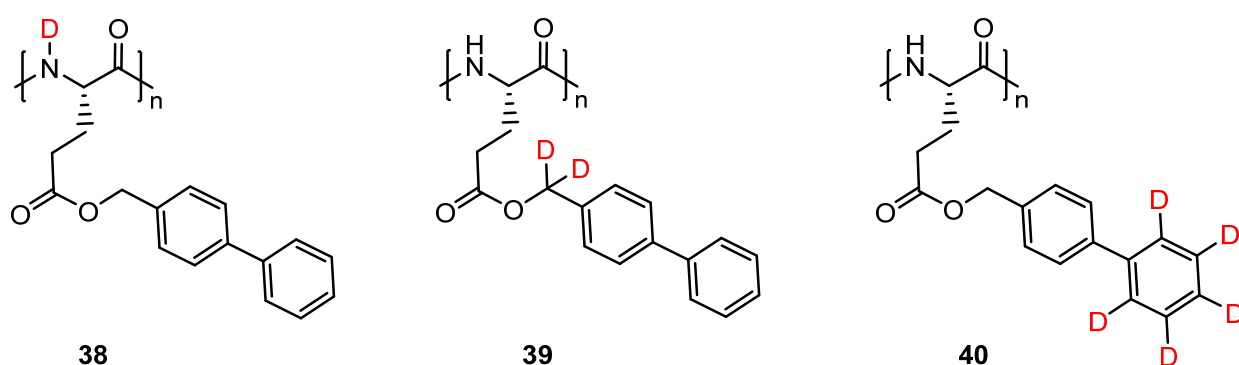
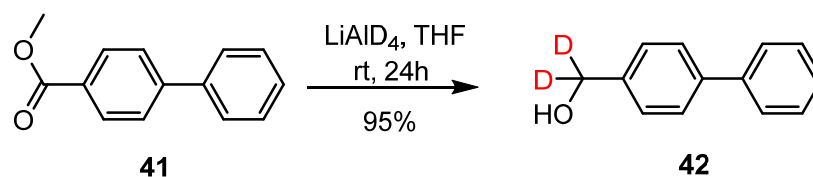


Abbildung 4-23 - Deuterium-markierte Zielpolymere **38**, **39** und **40**.^{nach [217]}

In Abbildung 4-23 sind die Zielpolymere gezeigt. Die Strategie hierbei lag darin sinnvolle Stellen des Polymers zu deuterieren, um dadurch eine Aussage treffen zu können, wo eventuelle strukturelle Änderungen beobachtet werden und inwiefern diese einen Einfluss auf das Orientierungsverhalten des Flüssigkristalls haben. Um alles in Relation setzen zu können, wurde eine Deuterierung des Rückgrats durch Polymer **38** gewählt. Wird davon ausgegangen, dass die helikale Struktur steif ist, kann hierdurch verfolgt werden, ob das Polymer als ganzes die Orientierung durch Temperaturänderung wechselt. Verändert sich diese nicht wird dies messbar dadurch, dass die Quadrupolaufspaltung von **38** konstant ist beziehungsweise sich nur stetig verändert. Ist hingegen ein Sprung der Quadrupolaufspaltung von **38** (um Faktor -1/2) zu beobachten, wäre dies ein Zeichen für die Reorientierung des Polymerstäbchens. Weiterhin wird

durch **39** eine Gruppe innerhalb der Seitenkette gewählt, die die Seitenkette mit dem Polymerrückgrat in Relation setzt. Bei gleichbleibender Orientierung des Polymerstäbchens kann durch den Quotienten aus Δv_{N-D} des Polymerrückgrats und Δv_{C-D} der Seitenkette ein direkter Rückschluss auf die Seitenkettenorientierung gezogen werden. Damit kann die Studie direkt mit den Ergebnissen von PBLG von Abe ET AL. verglichen werden. Das dritte Polymer **40** ist an der im Vergleich zu PBLG zusätzlichen Phenylgruppe deuteriert. Diese Gruppe könnte ebenfalls Hinweise liefern, ob die Thermoresponsivität durch das Biphenylmesogen hervorgerufen wird.

Die Synthese der deuterierten PBPMG-Verbindungen wurde in weiten Teilen analog zur Synthese von PBPMG durchgeführt. Das Polymer **38** wurde durch eine polymeranaloge Umsetzung mit reinem TFA- d_1 , analog zur Herstellung von *N*-deuteriertem PBLG, hergestellt.^[139] Eine erfolgreiche Deuterierung konnte mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch konnte keine LLC-Phase mit dem so hergestellten Polymer präpariert werden. Da sich die Molekulargewichte, die durch GPC-Messungen ermittelt wurden, vor und nach der Umsetzung mit TFA stark voneinander unterschieden, ist davon auszugehen, dass bei der polymeranalogen Umsetzung nicht nur ein Austausch zwischen Proton und Deuterium stattgefunden hat. Durch den Zusatz von TFA zu Homopolypeptiden wie PBLG werden Wasserstoffbrücken gebrochen, was dazu führt, dass die α -helikale Struktur verloren geht und das Polymer in eine *random coil*-Struktur übergeht.^[218] Möglicherweise war diese strukturelle Veränderung nicht mehr reversibel. Durch die veränderte (dreidimensionale) Struktur, welche auch das hydrodynamische Volumen beeinflusst, könnten so auch die unterschiedlich gemessenen Molekulargewichte erklärt werden. Auch eine tatsächliche, teilweise Zersetzung des Polymers, beispielsweise durch den Bruch der Amid-Bindung kann nicht ausgeschlossen werden. Außerdem begründet diese Veränderung, warum das umgesetzte Polymer keine LLC-Phase mehr ausbildet. Eine erneute Synthese von **38** bei der die Reaktionslösung mit Chloroform zu 50 % vol. verdünnt wurde, lieferte ein Polymer, das sowohl nachweislich deuteriert war als auch eine LLC-Phase ausbildete. Die ^2H -NMR-Spektren zeigten jedoch keine Signale für das am Stickstoff gebundene Deuterium. Der Deuterierungsgrad konnte bisher nicht bestimmt werden, sodass unklar ist, ob das Polymer keine Signale zeigt, weil die Signalintensität zu gering war oder ob andere messtechnische Probleme vorlagen (z.B. zu breite Signale aufgrund schneller Relaxation). Somit fehlt an dieser Stelle die Information über eine eventuelle Reorientierung des Rückgrats.



Schema 4-4 - Synthese von **42** durch Reduktion von **41** mit LiAlD_4 , nach [217]

Zur Synthese von **39** wurde zuerst der Biphenyl-methylalkohol **42** durch Reduktion des Esters **41** mit Lithiumaluminiumdeuterid nach Schema 4-4 in Anlehnung an Knapp et al.^[219] hergestellt. Der so erhaltene Alkohol **42** konnte anschließend in der Synthese von **39** analog zu Syntheseroute von PBPMG eingesetzt und **39** erfolgreich synthetisiert werden.

Auffällig war, dass **42** sowie alle Zwischenstufen inklusive des Polymers eine deutlich gelbe Farbe aufwiesen und sich damit von allen bisher hergestellten Biphenylpolymeren unterschieden. Es wurde daraufhin versucht eine LLC-Phase herzustellen. Die Löslichkeit war gering, aber es konnte eine LLC-Phase in THF hergestellt werden, die zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern Doppelbrechung aufwies.

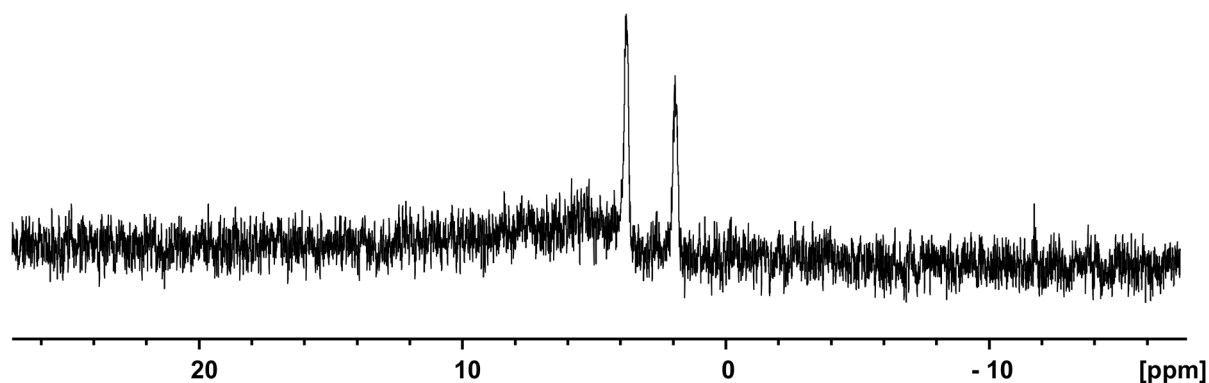
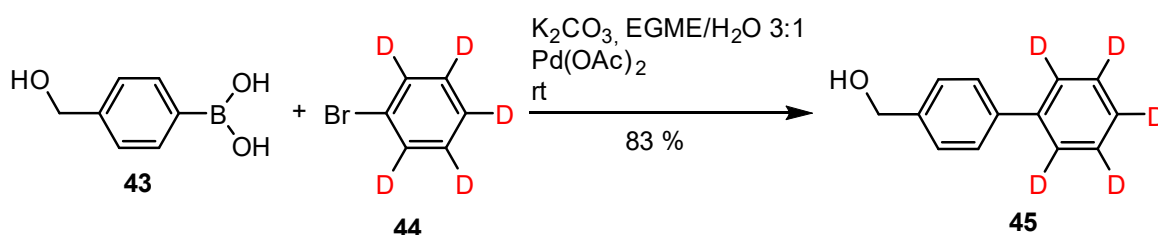


Abbildung 4-24 - ^2H -NMR-Spektrum von **39** in THF-d_0 (20 % w/w) bei 300 K.^{nach [217]}

Die ^2H -NMR-Messungen zeigen zwei breite Signale, die bei genauerer Betrachtung jedoch vermutlich auf THF zurückzuführen sind (vgl. Abbildung 4-24). Die Zuordnung erfolgte aufgrund der Signalverschiebung und der chemischen Verschiebungsdifferenz der Deuteriumsignale. An dieser Stelle ist dann jedoch unklar, ob tatsächlich eine Anisotropie vorliegt. Wenn die Signale tatsächlich THF zugeordnet werden können, würde dies für eine isotrope Lösung sprechen. Das niedrige Signal-zu-Rausch Verhältnis erklärt sich bei diesen Signalen durch die natürliche Isotopenhäufigkeit von Deuterium in nicht deuteriertem THF. Zur Messung des Spektrums wurden 128 Scans zur Akkumulation verwendet. Es können weiterhin sehr breite Signale im Rauschen erahnt werden, die möglicherweise auf die Deuteriumkerne des Polymers zurückgeführt werden können. Ist dies der Fall, so wäre die Relaxation des Polymers zu effizient und es müsste versucht werden kürzere Polymerketten herzustellen. Für genauere Informationen wären hierfür weitere Messungen notwendig. Außerdem müsste geklärt werden, ob die gelbe Farbe auf Verunreinigungen zurückzuführen ist oder womöglich das Polymer andere physikalische oder optische Eigenschaften als das nicht deuterierte Polymer PBPMG ausweist.

Für die Synthese des dritten Zielpolymers konnte der Biphenyl-methylalkohol **45** über eine Suzuki-Kupplung in Anlehnung an Zotto et al.^[220], wie in Schema 4-5 dargestellt, synthetisiert werden. Das entsprechende Polymer **40** konnte ebenfalls erfolgreich erhalten werden.



Schema 4-5 - Suzuki-Kupplung von **43**- und **44** zu **55**.^{nach [217]}

Zur Untersuchung der Orientierungseigenschaften wurden LLC-Phasen in Chloroform und THF präpariert. Die Probe in Chloroform mit 11 % w/w Polymeranteil zeigte keine vollständige Anisotropie und oberhalb dieser Konzentration war das Polymer nicht mehr in Chloroform löslich. Es ist nicht abschließend geklärt, warum die Löslichkeitsgrenze hier bereits erreicht ist. Anzumerken sei aber, dass das hergestellte Polymer einen vergleichsweise hohen Polydispersionsindex von >10 aufweist. Dies könnte die Löslichkeit des Polymers negativ beeinflussen. Da die Polymere mit Triethylamin initiiert wurden, war an dieser Stelle keine Steuerung über Molekulargewicht und PDI möglich. Eine Übersicht über die Charakterisierung der hier diskutierten Polymere wird in Tabelle 6-6 gegeben. Die Präparation von LLC-Phasen in THF war dagegen möglich und konnte genauer untersucht werden (Zusammensetzungen vgl. Tabelle 6-7).

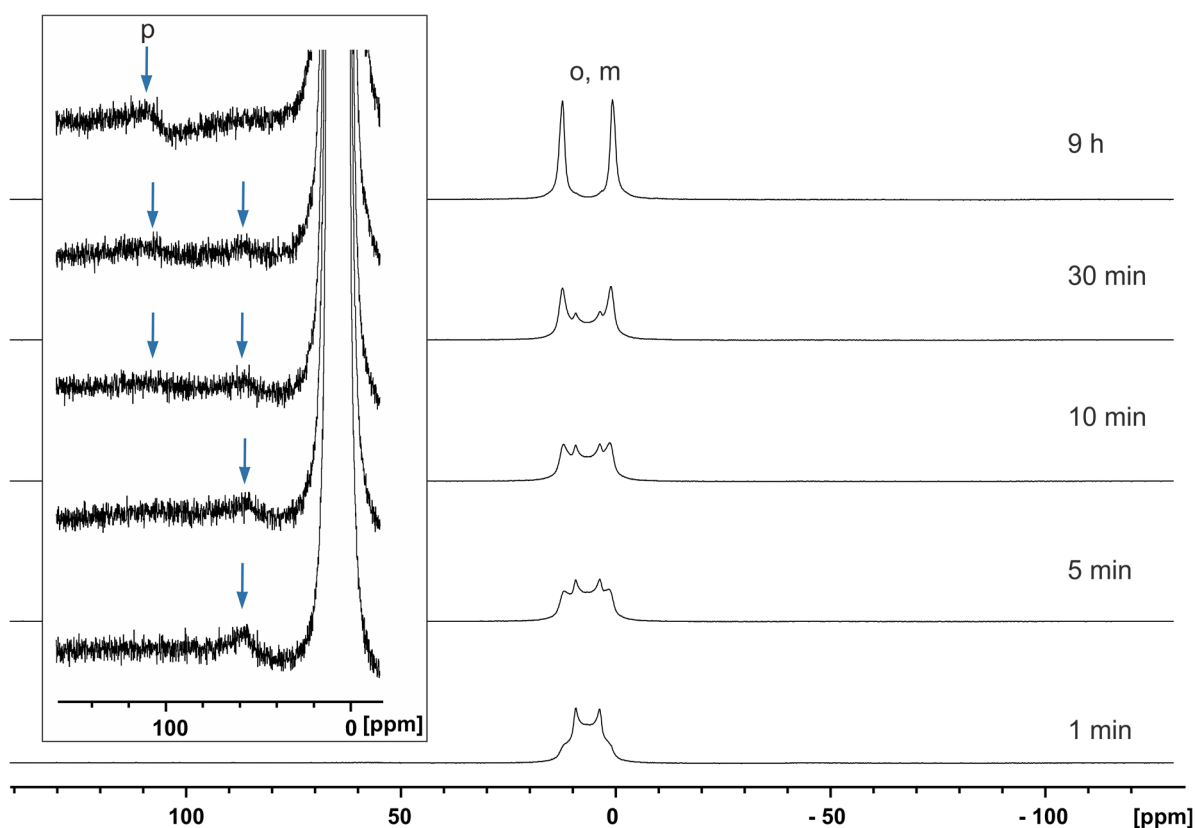


Abbildung 4-25 - 2H -NMR-Spektren von Polymer **40** in $THF-d_6$ (28 % w/w). Die blauen Pfeile in der vergrößerten Darstellung markieren die Signale der para-Deuteriumatome.^{nach [217]}

Zuerst wurde anhand von deuteriertem THF überprüft, ob auch hier das thermoresponsive Verhalten beobachtet werden kann. Die *reversal*-Temperatur lag zwischen 275 K und 280 K und deckt sich mit den Beobachtungen in nicht-deuterierten Polymer PBPMG.^[217] Bei starren Polymeren können die NMR-Signale durch schnelle Relaxation mitunter sehr breit sein. Daher wurde erneut eine LLC-Phase in nicht-deuterierten THF hergestellt und erneut gemessen, um Überlagerungen des deuterierten THFs mit Polymersignalen zu vermeiden. Hierzu wurde eine LLC-Phase mit 28 % w/w von **40** in THF-*d*₀ hergestellt, die Probe in das NMR-Spektrometer eingebracht und ²H-NMR-Spektren in verschiedenen Zeitabständen gemessen (siehe Abbildung 4-25). Direkt nach Einbringen in das Spektrometer kann hier – wie bereits für das Lösungsmittelsignal in undeuteriertem PBPMG – ein Pake-*Pattern*-artiges Signal beobachtet werden. Dieses bildet nach etwa fünf Stunden ein Dublett mit einer Aufspaltung von ca. 1.2 kHz aus. Dieses Signal wird den *ortho*- und *meta*-Deuteronen der Phenylgruppe zugeordnet. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit den Messungen von Abe et al.^[139] in PBLG getroffen. Bei genauerer Betrachtung und starker Vergrößerung der Basislinie können auch Signale für die *para*-Deuteronen beobachtet werden (Vergrößerung in Abbildung 4-25 zeigt nur den linken Signalast der Dubletts, gleiches ist zwischen -70 bis -120 ppm zu beobachten). Die Quadrupolaufspaltung liegt etwa im Größenbereich von 20 kHz im Gleichgewichtszustand. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Seitenkette des Polymers denselben Orientierungsprozess durchläuft, welcher auch durch die Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittels beobachtet wird. Um weitere Indizien in dieser Richtung zu erhalten wurden anschließend ²H-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 4-26).

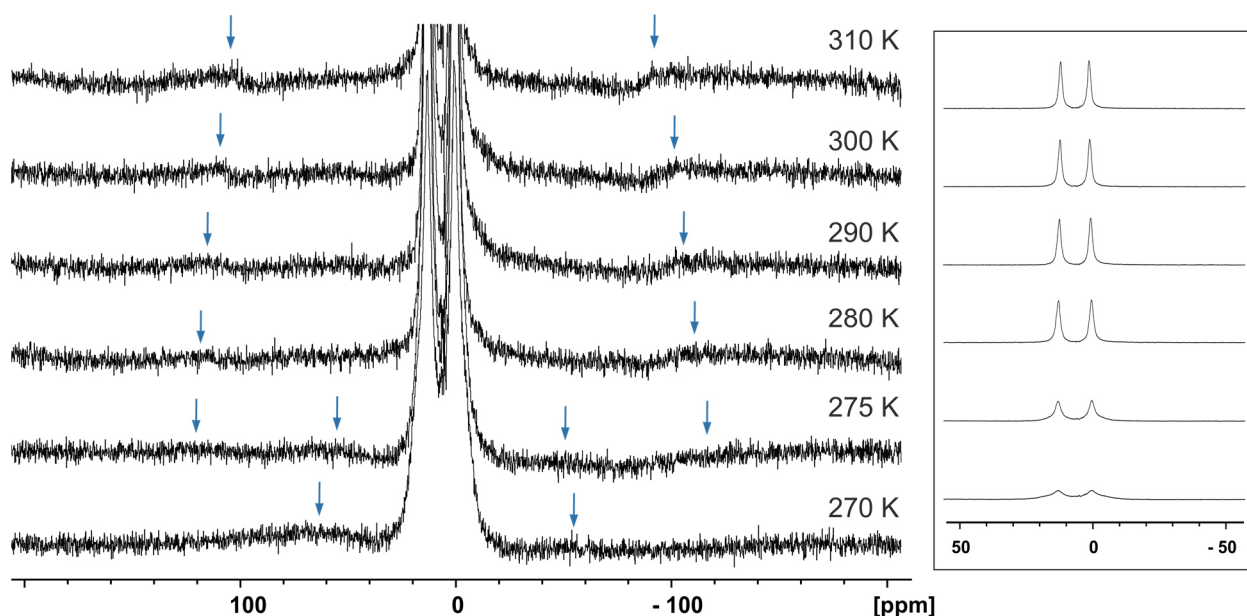


Abbildung 4-26 - ²H-NMR-Spektren von Polymer **40** in THF (28 % w/w) bei unterschiedlichen Temperaturen. Blaue Pfeile markieren die *para*-Deuteronen. In dem rechten Kasten sind die *ortho*- und *meta*-Deuteronen gezeigt, bei denen eine Signalverbreiterung bei abnehmender Temperatur zu beobachten ist.^{nach [217]}

Die *reversal*-Temperatur des Lösungsmittels wurde in der LLC-Phase des undeuterten Polymers zwischen 275 K und 280 K beobachtet. Bei dieser Temperatur ist auch bei den Deuteriumsignalen der Seitenkette des Polymers eine Änderung zu beobachten. Für die *para*-Deuteronen ist eine sprunghafte Änderung bei dieser Temperatur zu sehen. Allerdings werden bei der Übergangstemperatur bei 275 K zwei Dubletts beobachtet, was entweder für eine unvollständige Ausrichtung des Gleichgewichtszustands spricht oder dafür, dass zwei unterschiedliche Vorzugsorientierungen des Polymers beziehungsweise der Seitenkette nebeneinander eingenommen werden. Für die *ortho*- und *meta*-Deuteronen kann die sprunghafte Änderung nicht so eindeutig beobachtet werden. Die Quadrupolaufspaltung änderte sich in den bisher beobachteten Fällen (s.o.) immer um einen Faktor von $(-)^{1/2}$. In diesem Fall ist nur eine sehr starke Linienverbreiterung zu beobachten. Dies spricht entweder dafür, dass diese Deuteriumatome ihre Orientierung nicht ändern oder, da die Signale so breit sind, der Orientierungsprozess sehr langsam ist und die Polymere beziehungsweise die Seitenketten sich noch in der Umorientierung befinden. Zwischen jeder Temperaturänderung um je 5 K wurde lediglich 30 Minuten gewartet. Anhand der zeitabhängigen ^2H -NMR-Messungen dauert die Orientierung im Magnetfeld bis zu fünf Stunden. Somit ist davon auszugehen, dass innerhalb der 30 Minuten noch keine vollständige (Re-)Orientierung stattgefunden hat. Mit diesen Messungen liegen aber erste Indizien vor, die für eine Orientierungsänderung zumindest der Seitenkette des Polymers sprechen. Ob und wie sich diese Beobachtungen auf das Polymerrückgrat übertragen lässt, steht zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund der Fehlschläge bei den Messungen von Polymer **38** nicht fest.

Fazit zu den Deuterierungsstudien von PBPMG

Die vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass der verfolgte Ansatz bereits vielversprechende Ergebnisse liefert. Die generelle Synthese von den Zielpolymeren **38**, **39** und **40** wurde erfolgreich durchgeführt. Es konnten jedoch nicht von allen Polymeren LLC-Phasen hergestellt werden. GPC-Messungen zeigten, dass die Polymere neben dem gewünschten hohen Molekulargewicht eine recht breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Im Vergleich zu PBPMG weisen die deuterierten Polymere einen um Faktor 5 größeren PDI auf. Es ist denkbar, dass der PDI einen Effekt auf die Löslichkeit sowie die kritische Konzentration haben könnte. Für die Polymerisation wurde Triethylamin als Initiator verwendet. Dieser lässt keine Kontrolle über die Kettenlänge oder den PDI zu. Um den Einfluss des PDIs im Zusammenhang mit der Löslichkeit, kritischen Konzentration und dem Orientierungsverhalten zu untersuchen, müssten auch hier die Polymere durch kontrollierte Polymerisationen erneut hergestellt werden. Geeignete Initiatorsysteme könnten beispielsweise Übergangsmetall-Komplex-basierte Systeme nach Deming^[193] oder die Wasserstoffbrücken-gestützte Organokatalyse nach Zhao^[192] darstellen.

Die erfolgten NMR-spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen LLC-Phasen lieferten erste Hinweise auf das Orientierungsverhalten der Seitenkette der Polymere. Die zeitabhängige Messung von **40** in undeutertem THF zeigte, dass auch für die Signale der Seitenkette des Polymers direkt nach Einbringen der LLC Phase in das Magnetfeld ein *Pake-Pattern* beobachtet wird. Dies weist darauf hin, dass diese Deuteriumatome einen ähnlichen Orientierungsprozess durchlaufen, wie es auch für das deuterierte Lösungsmittel beobachtet wird. Bei den temperaturabhängigen Messungen wurde beobachtet, dass sich die Thermoresponsivität der Seitenkette des Polymers mittels Quadrupolaufspaltung verfolgen lässt. In wie weit dies auf das gesamte Polymer übertragbar ist, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Um die Orientierung in Bezug setzen zu können fehlt die Orientierung des Rückgrats, welche nur über ein am Rückgrat deuteriertes Polymer gemessen werden kann. Die Messung von **38** war bisher leider nicht erfolgreich.

Die Spektrenqualität der ^2H -NMR-Spektren war bisher nicht optimal. Sehr breite Signale des Polymers zusammen mit einer niedrigen Signalintensität erlauben keine exakte Extraktion der Quadrupolkopplungen. Um die Signalintensitäten zu erhöhen, sind zwei Lösungsansätze denkbar. Einerseits könnte die Herstellung von Polymeren mit kürzerer Kettenlänge behilflich sein. Durch eine kürzere Kette werden die Relaxationszeiten verlängert und das Signal sollte dadurch besser zu messen sein. Andererseits könnten Optimierungen bei der Messung selbst zu einem besseren Ergebnis führen. Abe ET AL. verwenden zur Messung der ^2H -NMR-Spektren ein protonenentkoppeltes ^2H -Experiment. Dieses konnte zum Zeitpunkt der Erstellung der Arbeit^[217] nicht implementiert werden und entsprechende Messungen stehen noch aus. Um möglichst viel Signal während einer NMR-Messung zu erhalten, kann entweder die Pulslänge verkürzt oder Pulsleistung erhöht werden. Durch die schnelle Relaxationszeit, sollte zusätzlich die Zeit zwischen Puls zur Anregung und Aufnahme des FIDs sehr kurz sein. Dies konnte zum Zeitpunkt der Erstellung der Arbeit noch nicht umgesetzt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese Methode neue Möglichkeiten bietet Erkenntnisse über das Orientierungsverhalten des Polymers PBPMG zu gewinnen. Im Vordergrund weiterer Arbeiten zu diesem Projekt sollte zuerst die Synthese des Polymers mit Deuterierung im Rückgrat stehen, um den Ordnungsparameter des Flüssigkristalls bestimmen zu können. Das Orientierungsverhalten und der thermoresponsive Orientierungsmechanismus könnten dann im Anschluss durch Messungen der Quadrupolaufspaltung und Berechnung entsprechender Orientierungsparameter aufgeklärt werden.

4.4. Anwendung von PBPMG in der organischen Strukturaufklärung

Dieser Abschnitt behandelt Studien zur Strukturaufklärung von Analyten mit unbekannter dreidimensionaler Struktur. In den vorangegangenen Abschnitten wurde PBPMG als neues Alignmentmedium charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass die Strukturvorschläge von Analyten mit bekannter Struktur und die Orientierungsparameter, der durch LLC-Phasen mit PBPMG erzeugten Daten, in sehr guter Übereinstimmung liegen. PBPMG soll nun in der Praxis eingesetzt werden. Hierzu wurden Konformationsstudien von Derivaten der Thiocalix[4]arene sowie Relativkonfigurationsbestimmungen von Derivaten der *trans*-Decaline durchgeführt.

4.4.1. Studien zur räumlichen Struktur verschiedener Thiocalix[4]arene

Im Rahmen der Strukturaufklärung wurden zwei Derivate von Thiocalix[4]arenen untersucht. Die Besonderheit dieser Analyten ist die vielfältige, ineinander überführbare dreidimensionale Struktur, was die Untersuchung von Konformation und auch der Konfiguration interessant gestaltet. Die im Folgenden berichteten Ergebnisse wurden in Kooperation mit Markéta Tichotová von der UCT Prague erzielt. Der Stand der hier beschriebenen Ergebnisse gibt das Wissen zum Zeitpunkt von M. Tichotová's Rückreise nach Prag wieder und die Kollaboration dauert weiterhin an.

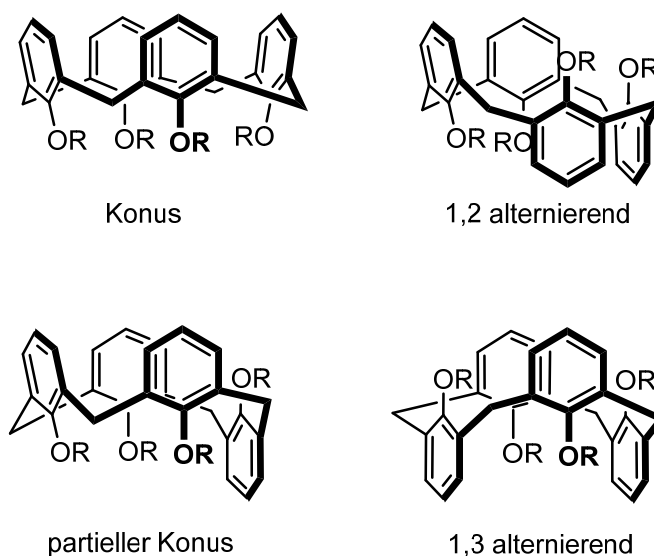
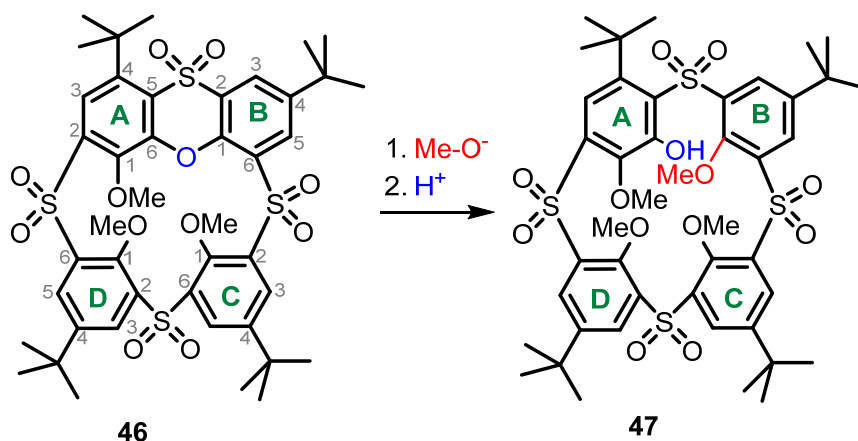


Abbildung 4-27 - Mögliche Konformationen von klassischen Calix[4]arenen.

Klassische Calix[4]arene sind relativ flexible Moleküle und können vier verschiedene Hauptkonformationen einnehmen (siehe Abbildung 4-27).^[221] Die Flexibilität erlaubt, dass die Konformationen durch Ringinversion (z.B. auch während chemischen Reaktionen) ineinander übergehen können. Substituenten können bestimmte Konformationen gezielt stabilisieren und es besteht die Möglichkeit Kavitäten oder variable Strukturen, die beispielsweise für molekulare Erkennung genutzt werden können, zu formen. Unterscheiden sich die Reste R oder die

Substitutionsmuster, so erhöht sich naturgemäß die Anzahl an Konformeren beziehungsweise Stereoisomeren.

Die im Rahmen dieses Projekts untersuchten Verbindungen **46** und **47** sind in Schema 4-6 gezeigt. Die Synthese der Verbindungen wurde von T. Landovský der Arbeitsgruppe Lhoták der UCT Prague durchgeführt. Von beiden Verbindungen sollte eine Konformationsanalyse durchgeführt werden. Durch das Substitutionsmuster sind die Verbindungen von Natur aus chiral. Es sollte daher zusätzlich geprüft werden, ob eine Enantiodifferenzierung der Enantiomere möglich ist. In Vorversuchen mit PBLG als Alignmentmedium konnten hierzu erste Hinweise gefunden werden. Der Einsatz von PBPMGLG als Alignmentmedium soll einerseits zeigen, ob das Polymer auch mit diesen Analyten kompatibel ist und andererseits zeigen, ob es möglich ist die Konformere und Enantiomere der Verbindungen **46** zu **47** genauer zu untersuchen beziehungsweise besser zu differenzieren.



Schema 4-6 – Umsetzung von Analyt **46** zu **47**.

Die Verbindung **46** weist durch eine Etherbrücke und die dadurch entstehende Ringstruktur konformelle Einschränkung auf. Die aromatischen Ringe A und B werden daher auf der gleichen Seite erwartet, wodurch z.B. die 1,3 alternierende Struktur keine mögliche Struktur darstellt. Durch die Umsetzung von **46** zu **47** wird der Ring von **46** geöffnet, wodurch zusätzliche Flexibilität erhalten wird und auch eine größere Anzahl von Konformeren von **47** denkbar ist. Eine der Fragestellungen beinhaltet, ob durch die Ringöffnung die gleiche Konformation erhalten wird oder möglicherweise die Ringe zu einer anderen stabileren Konformation invertieren.

Für die Verbindung **46** wurde im Vorfeld durch RDC-Messungen in PBLG/Chloroform die Konformation PaCoD (partieller Konus, bei dem der D-Ring invertiert vorliegt) ermittelt. Dieses Konformer konnte auch durch Messung in PBPMGLG in Chloroform bestätigt werden. Eine Enantiodifferenzierung zwischen den Enantiomeren konnte an dieser Stelle nicht beobachtet werden. Da die enantiodifferenzierenden Eigenschaften von PBPMGLG in unterschiedlichen Lösungsmitteln unterschiedlich stark ausgeprägt sind, wurde daher die RDC-Analyse zusätzlich in PBPMGLG mit THF- d_8 als Lösungsmittel durchgeführt. Um eine möglichst hohe Auflösung zu

erhalten wurden F1-gekoppelte HSQC-Korrelationsspektren gemessen. Bei der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen des Ringes B wurden zwei Signalaufspaltungen beobachtet (siehe gestrichelte Kästen in Abbildung 4-28). Es fällt jedoch auf, dass die chemischen Verschiebungen dieser Signaldoppelungen nicht identisch sind. Für Enantiomere wäre dies jedoch zu erwarten, sodass daher vermutet wird, dass es sich hierbei um Verunreinigungen oder sogar um eine zweite Konformation handeln könnte. Da in den Spektren der isotropen Lösung keine Hinweise auf den Ursprung der zusätzlichen Signale gefunden wurden, war eine Zuordnung und weitere Auswertung an dieser Stelle nicht möglich.

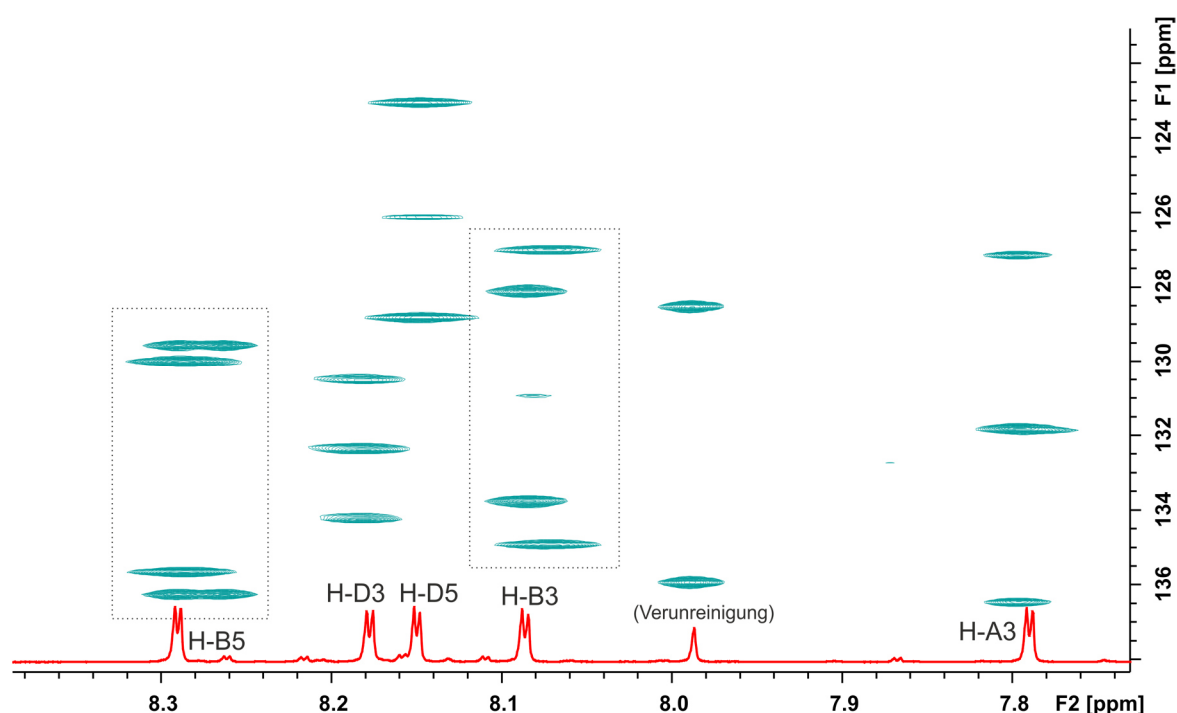


Abbildung 4-28 - Ausschnitt des aromatischen Bereichs des F1-gekoppelten HSQC-NMR-Spektrums von **46** in PBPM LG/THF- d_8 bei 300K. Die rote Projektion stellt das ^1H -NMR-Spektrum der isotropen Probe mit Zuordnung von **46** in THF- d_8 dar.^[222]

Der so ermittelte Signalsatz wurde mit der Software RDC@hotfcht mit den zuvor in Prag errechneten Strukturkonformeren verglichen. Die größte Übereinstimmung konnte auch hier für das Konformer PaCoD erhalten werden (Tabelle 4-8).

Tabelle 4-8 – Übersicht über die erhaltenen Qualitätsfaktoren von **46** in PBPM LG/THF- d_8 bei 300K

	Konus	PaCoC	1,2 alternierend	PaCoD
Qualitätsfaktor Q	0.16	0.50	0.32	0.13

Allerdings ist der Unterschied der Qualitätsfaktoren zwischen der PaCoD- und der Konus-Konformation nicht sehr groß. Die Zuordnung der Konformation sollte daher nicht endgültig sein und sollte durch zusätzliche RDC – beispielsweise durch *long-range* C-H-Kopplungen –

kontrolliert werden. Für die zusätzlich beobachteten Signalaufspaltungen konnte keine sinnvolle Konformation ermittelt werden, sodass auf eine weitere Analyse vorerst verzichtet wurde.

Anschließend wurde Verbindung **47** untersucht. Die Vorversuche der RDC-Analyse in PBLG/Chloroform ergaben, dass die Konformation PaCoA (partieller Konus mit invertiertem A-Ring) eingenommen wird (Tabelle 4-9).

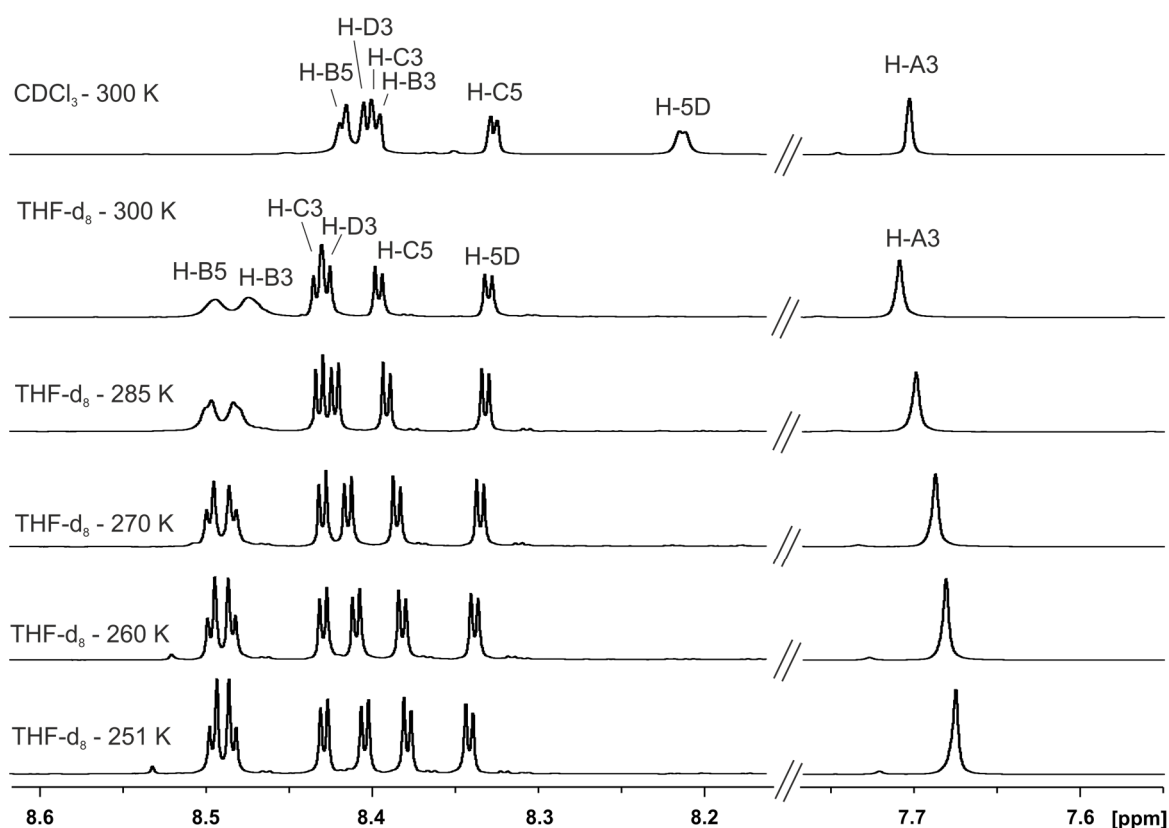


Abbildung 4-29 - Ausschnitt der aromatischen Protonen der isotropen ^1H -NMR-Spektren von **47** in CDCl_3 und $\text{THF-}d_8$ bei unterschiedlichen Temperaturen.^[222]

Tabelle 4-9 – Auflistung der von RDC@hotfcht berechneten Qualitätsfaktoren der RDC-Analyse von **47** bei 300 K. Die RDCs von **47** in PBLG/ $\text{THF-}d_8$ wurden wegen hoher Fehler der RDCs nicht weiter analysiert.

	Qualitätsfaktor in PBLG (CDCl_3)	Qualitätsfaktor in PBLG ($\text{THF-}d_8$)	Qualitätsfaktor in PBPM LG ($\text{THF-}d_8$)
1,2 alternierend (AB)	0.68	0.01	0.94
1,2 alternierend (AD)	0.72	0.59	0.55
1,3 alternierend	0.57	0.65	1.38
Konus	0.30	0.58	1.01
PaCoA	0.08	0.15	0.08
PaCoB	0.25	0.09	0.41
PaCoC	0.45	0.68	1.71
PaCoD	0.50	0.19	0.70

In hierzu gemessenen Protonen-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der anisotropen Probe wurde ein doppelter Signalsatz erhalten. Daher sollte nun geprüft werden, ob es sich hierbei um Enantiomere handeln kann. Weiterhin wurden die RDCs von **47** in PBLG/THF- d_8 bei 300 K bestimmt. Diese wiesen sehr große Fehler auf, sodass den Fit-Rechnungen von RDC@hotfcht an dieser Stelle nicht vertraut wurde. Die F1-gekoppelten HSQC-NMR-Spektren in PBPMLG/Chloroform- d_1 lieferten sehr breite Linien mit zahlreichen Überlagerungen, sodass keine RDCs extrahiert werden konnten. Daher wurde der Analyt **47** in PBPMLG mit THF- d_8 als Lösungsmittel untersucht. Bereits in isotroper Lösung sind Auffälligkeiten zu beobachten (siehe Abbildung 4-29). Die Überlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum sind weniger stark ausgeprägt, was die Analyse der Kopplungskonstanten vereinfacht. Bemerkenswert ist jedoch auch, dass die Signale der Protonen 3 und 5 von Ring B recht breit sind. Durch Absenken der Temperatur werden die Linien schärfer und eine zusätzliche Linienfeinaufspaltung wird sichtbar. Die beobachtete Koaleszenz deutet auf dynamische Prozesse hin, deren Bedeutung im späteren Verlauf noch einmal aufgegriffen wird.

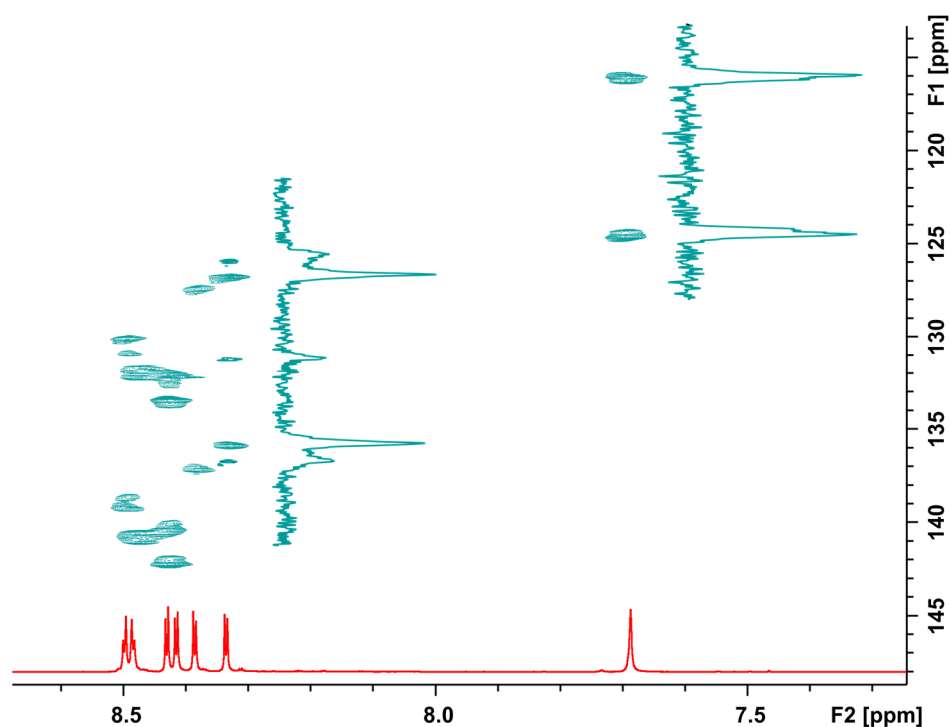


Abbildung 4-30 - Ausschnitt des aromatischen Bereichs des F1-gekoppelten HSQC-NMR-Spektrums von **47** in PBPMLG/THF- d_8 bei 300 K. Die rote Projektion stellt das ^1H -NMR-Spektrum der isotropen Probe in THF- d_8 dar.^[222]

Die RDC-Extraktion der RDCs in PBPMLG/THF- d_8 bei 300 K lieferte einen RDC-Datensatz mit kleinen experimentellen Fehlern. Die RDC-Werte wiesen die höchste Korrelation ebenfalls mit der PaCoA-Struktur auf. Dies deckt sich mit den Strukturergebnissen, die in PBLG als Alignmentmedium erhalten wurden. Auffällig ist hier, dass die Differenzierung zwischen den unterschiedlichen Konformeren größer ist und die anderen Konformere daher nicht in Frage kommen. Eine Doppelung der Signalaufspaltungen, welche einen Indikator für Enantiomere

darstellen würde, war nicht zu beobachten. Da, wie in den vorhergehenden Abschnitten dargelegt, PBPM LG als Alignmentmedium temperaturabhängige Enantiodifferenzierung zeigt, bietet sich der große Vorteil durch Variation der Temperatur die Enantiodifferenzierung eventuell zu steigern. Daher wurden die anisotropen Messungen von **47** in PBPM LG/THF-*d*₈ zusätzlich bei 275 K durchgeführt. In den hierbei erhaltenen F1-gekoppelten HSQC-Spektren wurde eindeutig ein doppelter Signalsatz beobachtet. Für alle aromatischen Protonen konnten jeweils zwei unterschiedliche Kopplungen extrahiert werden (vgl. Abbildung 4-30). Die Signalintensitäten der Signalaare war verschieden, welche eine Zuordnung in zwei unterschiedliche Signalsätze ermöglichte (Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10 – Auflistung der von RDC@hotfcht berechneten Qualitätsfaktoren der RDC-Analyse von **47** bei 275 K in PBPM LG/THF-*d*₈.

	Qualitätsfaktor Signalsatz hoher Intensität	Qualitätsfaktor Signalsatz niedriger Intensität
1,2 alternierend (AB)	0.47	0.85
1,2 alternierend (AD)	0.68	0.54
1,3 alternierend	0.57	0.31
Konus	0.49	0.49
PaCoA	0.45	0.22
PaCoB	0.23	0.63
PaCoC	0.57	0.79
PaCoD	0.18	0.81

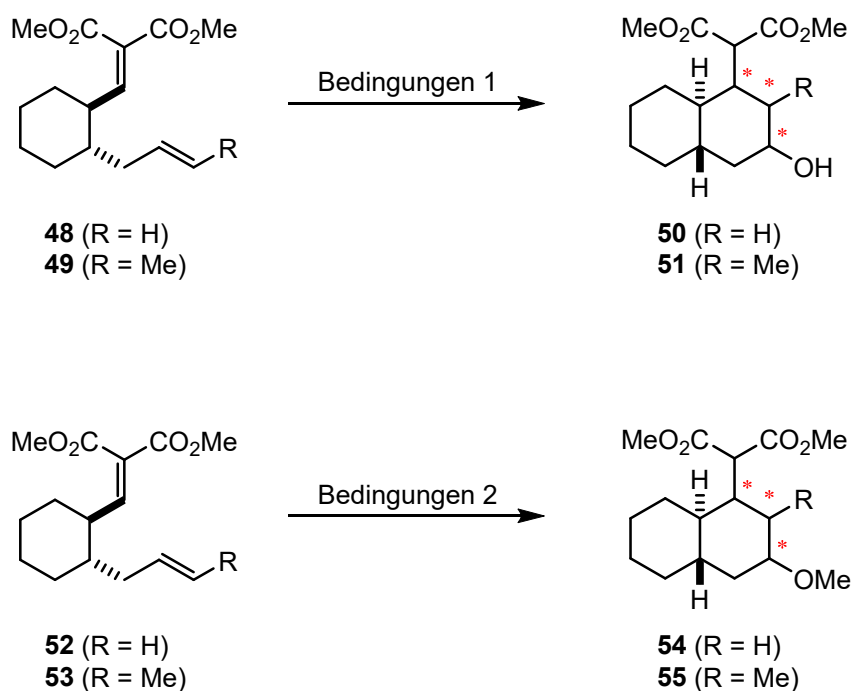
Aufgrund der Reaktionsführung bei der Synthese von **47** kann nicht von einer enantioselektiven Synthese ausgegangen werden. Es war daher zu erwarten, wenn beide Enantiomere erhalten werden, dass diese als Racemat vorliegen. Für eine racemische Mischung wäre hingegen zu erwarten, dass die Signalintensitäten beider Enantiomere in den F1-gekoppelten HSQC-Spektren gleich groß sind. Dementsprechend könnte vermutet werden, dass ein Enantiomer bevorzugt gebildet wird. Die erhaltenen RDCs-Sätze wurden anschließend mit den möglichen Konformeren mit Hilfe der Software RDC@hotfcht verglichen. Die Signale der größeren Intensität zeigen die größte Übereinstimmung mit der PaCoD-Konformation, wohingegen die Signale kleiner Intensität der Konformation PaCoA zugeordnet werden kann. Leider ist hier die Differenzierung zwischen den möglichen Konformeren bei der höheren Signalintensität nicht sehr gut, sodass neben der PaCoD auch die PaCoB-Konformation in Frage kommt. Diese Ergebnisse sprechen aber trotzdem dafür, dass nicht die beiden unterschiedlichen Enantiomere beobachtet werden, sondern dass zwei unterschiedliche Konformere zu sehen sind. Die Beobachtung, dass mehrere

Konformationen nebeneinander vorliegen, ist zuerst überraschend, da für die isotropen Proben keine Signalverdoppelungen beobachtet werden. Dies könnte jedoch eine Erklärung für die Signalverbreiterung in den ^1H -NMR-Spektren in THF bei 300 K sein. Zur Verifikation der Beobachtung und der daraus geschlussfolgerten Annahme sind weitere Untersuchungen notwendig. Die Anwendung der Multi-Konformer-Single-Tensor-fit Methode (MCST-fit) mittels der Software RDC@hotfcht^[50] könnte zeigen, ob das Einbeziehen mehrerer Konformere in den Strukturvorschlag eine bessere Korrelation zwischen experimentellen und berechneten RDC-Daten, auch bei Temperaturen über 275 K oder in anderen Lösungsmitteln, liefert. Weiterhin ist zu sagen, dass das Einbeziehen zusätzlicher RDCs die Analyse eindeutiger gestalten könnte. In den hier aufgeführten RDC-Analysen wurden für die Verbindungen **46** und **47** lediglich 7 - 8 RDCs erhalten und für die Tensorberechnungen verwendet. In der Auswertung wurde die Konformation zugeordnet, bei der die Korrelation den Qualitätsfaktor mit dem niedrigsten Wert lieferte. Teilweise entsprachen diese Qualitätsfaktoren einem Wert größer als 0.2, was einer verhältnismäßig großen Abweichung der berechneten RDCs von den experimentellen Werten entspricht. Zusätzlich lagen die Qualitätsfaktoren in einigen Fällen für die beste und die zweitbeste Struktur nah beieinander. Für eine zuverlässige Strukturbestimmung kann eine hohe Anzahl verschiedener RDCs hilfreich sein. Hierzu könnte das Messen von *long-range* Kopplungen zusätzliche Strukturinformationen liefern. Diese können beispielsweise durch das HECADÉ^[160] oder HETLOC^[158-159]-Experiment zugänglich werden und sollte für eine zuverlässige Auswertung auch durchgeführt werden.

Abschließend ist zu sagen, dass die RDC-Analyse der hier vorliegenden Thiocalix[4]aren-Derivate eine geeignete Methode für die Konformationsbestimmung darstellt. Das Alignmentmedium PBPMLG liefert prinzipiell die gleichen Ergebnisse, respektive die gleichen Konformationen, wie PBLG als Medium. Studien zur Temperaturabhängigkeit weisen auf dynamische Prozesse beziehungsweise das Vorliegen mehrerer Konformere hin und sind damit Gegenstand künftiger Untersuchungen.

4.4.2. Bestimmung der Relativkonfiguration verschiedener *trans*-Decalin-Analyten

Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kalesse der Leibniz Universität Hannover sollten die Relativkonfigurationen von insgesamt vier *trans*-Decalin-Derivaten bestimmt werden. Diese Analyten wurden von der Arbeitsgruppe Kalesse der Leibniz Universität Hannover bei der Entwicklung von Zyklisierungsreaktionen durch eine Tandem-Michael-Prins-Reaktion erhalten (unpubliziert, siehe Schema 4-7). Die im Vorfeld erfolgte Evaluierung der Reinheits-NMR-Daten zeigte, dass die Reaktionen mit einer hohen Stereoselektivität ablaufen. Es sollte daher im Rahmen dieser Arbeit die Relativkonfiguration dieser vier Analyten bestimmt werden.^[223]



Schema 4-7 - Michael-Prins Zyklisierung der verschiedenen Substrate zu den Verbindungen **50**, **51**, **54**, **55**, deren Relativkonfiguration unbekannt ist.

Durch die Synthese werden zwei (R = H) beziehungsweise drei (R = Methyl) neue Stereozentren gebildet. Aufgrund der Konfiguration der Substrate **48/49** und **52/53** und der erfolgten Reaktionsführung werden als Produkte nur *trans*-Decalin-Derivate erwartet. Diese besitzen eine relativ starre Struktur und erlauben im Gegensatz zu *cis*-Decalinen keine konformelle Änderungen durch Sessel-Inversionen. Dadurch sollte es möglich sein, die vier (R = H) beziehungsweise acht (R = Methyl) denkbaren Diastereomere der jeweiligen Analyten mittels NMR-Studien unterscheiden zu können.

Bestimmung der Relativkonfiguration von **50**

Zunächst wurde Analyt **50** untersucht. Hierzu wurde eine isotrope Probe von **50** in CDCl₃ hergestellt und für die Zuordnung ¹H-, ¹³C-, COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren bei 300 K

aufgenommen. Die Zuordnung konnte eindeutig durchgeführt werden und anhand des ^1H -NMR-Spektrums wurden zum Teil gut aufgelöste Kopplungsmuster erhalten, die bereits erste Hinweise auf die Konfiguration lieferten. Durch die Größe der Kopplungskonstanten der 3J -Kopplungen können durch die Karplus-Relation die Torsionswinkel bestimmt werden.^[19-20] Decaline beziehungsweise Cyclohexanringe weisen durch die zyklische Struktur eine eingeschränkte Rotation auf, wodurch anhand der Karplus-Beziehung in einigen Fällen eindeutig die Relativkonfiguration ermittelt werden kann. Insbesondere bei großen 3J -Kopplungen (<10 Hz) kommt für die Anordnung nur eine axial-axiale Ausrichtung in Frage, bei der die Protonen (anti-)periplanar zueinander stehen. Bei der Analyse der Kopplungsmuster von **50** konnte bereits die Zuordnung der jeweiligen diastereotopen Protonen H3 und H13 getroffen werden. So wurde jeweils für die axialen Protonen von H3 und H13 eine ddd-Aufspaltung mit drei gleichgroßen Kopplungen (Pseudoquartett) von etwa 12 Hz beobachtet, wodurch an dieser Stelle die Zuordnung als axiale Protonen eindeutig war. Um die J -Kopplungen gezielt extrahieren zu können und eine Zuordnung der Kopplungskonstante zu dem entsprechenden Kopplungspaar zweifelsfrei durchführen zu können, wurde hierzu das PSYCHEDELIC-Experiment^[151, 153] verwendet. In Abbildung 4-31 ist das Spektrum gezeigt, bei dem durch selektive Anregung des Protons H2 die Kopplungen zu den Protonen H3 und H13 extrahiert werden können.

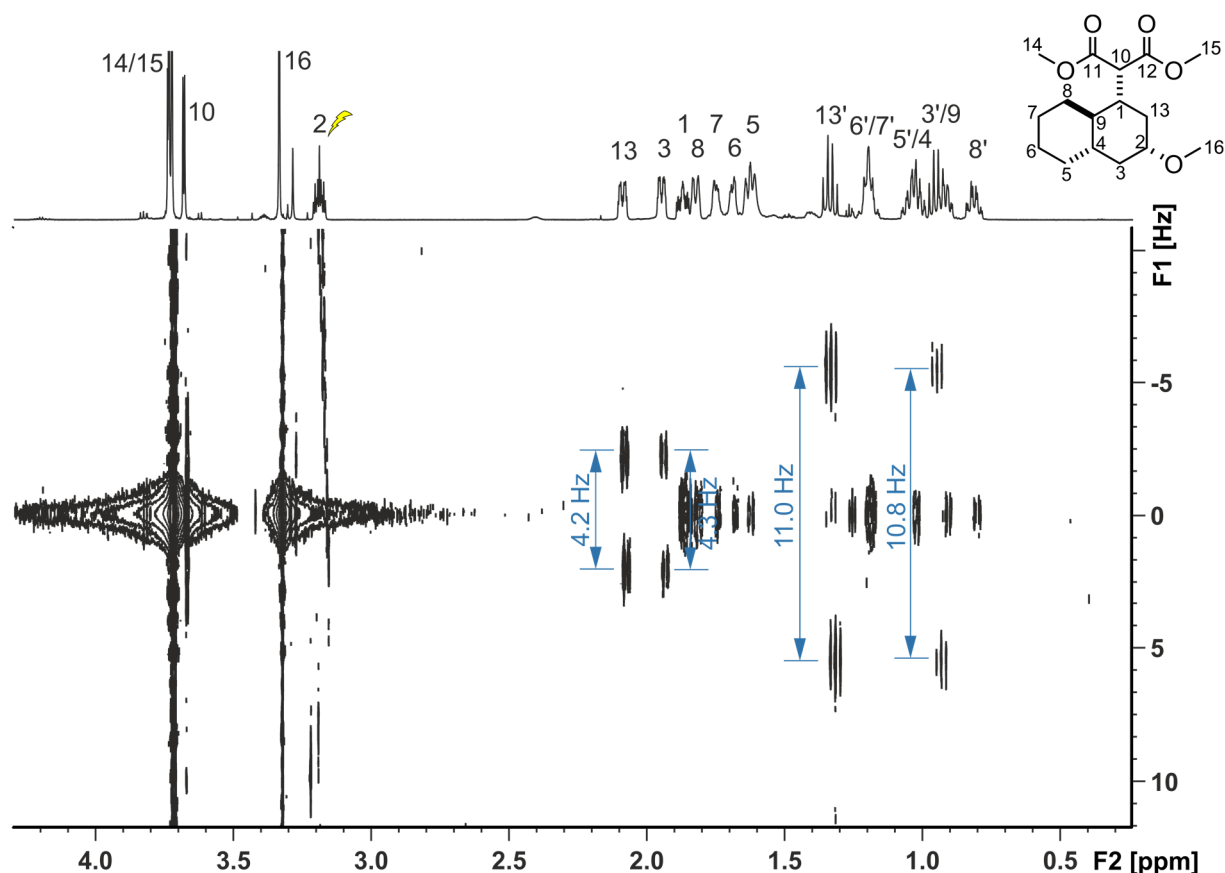


Abbildung 4-31 – Isotropes PSYCHEDELIC-NMR-Spektrum von **50**. Proton 2 wurde durch einen selektiven Puls angeregt und die entsprechenden Kopplungen zu den anderen Protonen können extrahiert werden. Bei 3', 5', 6', 7', 8' und 13' handelt es sich jeweils um die axialen Protonen des diastereotopen Protonenpaares.

Bei der selektiven Anregung sollte beachtet werden, dass die Signale möglichst wenig überlagern, damit der Anregungspuls keine weiteren Protonen mit anregt und die Interpretation der Spektren somit einfach bleibt. Geeignete Protonen waren hier beispielsweise H2, H13ax und H13eq, da diese gut separiert im ^1H -NMR-Spektrum vorliegen. In Tabelle 4-11 werden die ermittelten $^2J_{\text{HH}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von **50** aus den PSYCHEDELIC-NMR-Spektren zusammengefasst.

Tabelle 4-11 – Zusammenfassung der gemessenen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von **50** in CDCl_3 ermittelt aus den verschiedenen isotropen PSYCHELIC-NMR-Spektren.

selektiv angeregtes Proton	Kopplungspartner	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]
H2	H3eq	4.31 ± 0.22
	H3ax	10.85 ± 0.17
	H13eq	4.25 ± 0.07
	H13ax	11.05 ± 0.05
H13eq	H1	3.15 ± 0.10
	H2	4.12 ± 0.10
	H3eq	2.56 ± 0.34 ($^4J_{\text{HH}}$)
	H13ax	$(-)12.21 \pm 0.04$ ($^2J_{\text{HH}}$) ^(a)
H13ax	H1	12.62 ± 0.06
	H2	11.00 ± 0.05
	H13eq	$(-)12.14 \pm 0.04$ ($^2J_{\text{HH}}$) ^(a)
H8ax	H9	11.50 ± 0.23

(a) Vorzeichen wurden jedoch nicht bestimmt

Die beiden unbekannten Stereozentren an C1 und C2 weisen mit den entsprechenden Protonen H1 und H2 große Kopplungen von ca. 11 Hz zu den wie bereits vermutet axial zugeordneten Protonen H3ax und H13ax auf. Dies würde bei der Betrachtung der Karplus-Beziehung einer periplanaren Ausrichtung entsprechen, welche aufgrund der zyklischen Verbindung nur anti vorliegen kann. Weiterhin sind kleine Kopplungen von ca. 4 Hz, welche nach Karplus einer syn- oder antiklinalen Ausrichtung entsprechen, zu den äquatorialen Protonen H3eq und H13eq zu beobachten. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass Proton H1 und H2 axial aufgerichtet sind. Abschließend sollte überprüft werden, ob es sich bei der untersuchten Verbindung **50** auch wirklich um das *trans*-Decalin-Derivat handelt. Dazu sollten zusätzlich die Kopplungen zu den Protonen H4 und H9 überprüft werden. Hierbei müssen diese beiden Protonen ebenfalls axial angeordnet sein. Aufgrund von zahlreichen Überlagerungen der Signale bei der entscheidenden chemischen Verschiebungsregion konnte jedoch lediglich eine Kopplung zwischen H8ax und H9 gemessen werden. Da diese 11.5 Hz beträgt, kann zumindest für Proton H9 eine axiale

Ausrichtung bestätigt werden. Werden die Informationen aus den $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zusammengesetzt, kann die Konfiguration der Verbindung **50** bereits vollständig bestimmt werden. Da beide Protonen H1 und H2 axial ausgerichtet sein müssen ergibt sich also eine Konfiguration der vier Stereozentren des Diastereomers, die 1R-2R-4S-9R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S für das entsprechende Enantiomer lautet.

Da jedoch keine Kopplungskonstanten für Proton H4 bestimmt werden konnten, wurde für den endgültigen Strukturbeweis zusätzlich eine RDC-Analyse durchgeführt. Durch diese Gegenprüfung mit einer weiteren, komplementären Aufklärungsmethode kann weiterhin sichergestellt werden, dass die korrekte Struktur ermittelt wurde.

Für die RDC-Analyse wurden zunächst mittels CLIP-HSQC-Spektren die isotropen $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen bestimmt. Anschließend wurde eine anisotrope Probe von **50** in PBPMGLG und CDCl_3 hergestellt und die $^1T_{\text{CH}}$ -Kopplungen ermittelt. Die Spektren wiesen basisliniengetreunte Signale auf und es konnten aufgrund sehr guter Spektrenqualität 14 $^1D_{\text{CH}}$ -RDCs für die RDC-Analyse erhalten werden (siehe Abbildung 4-32).

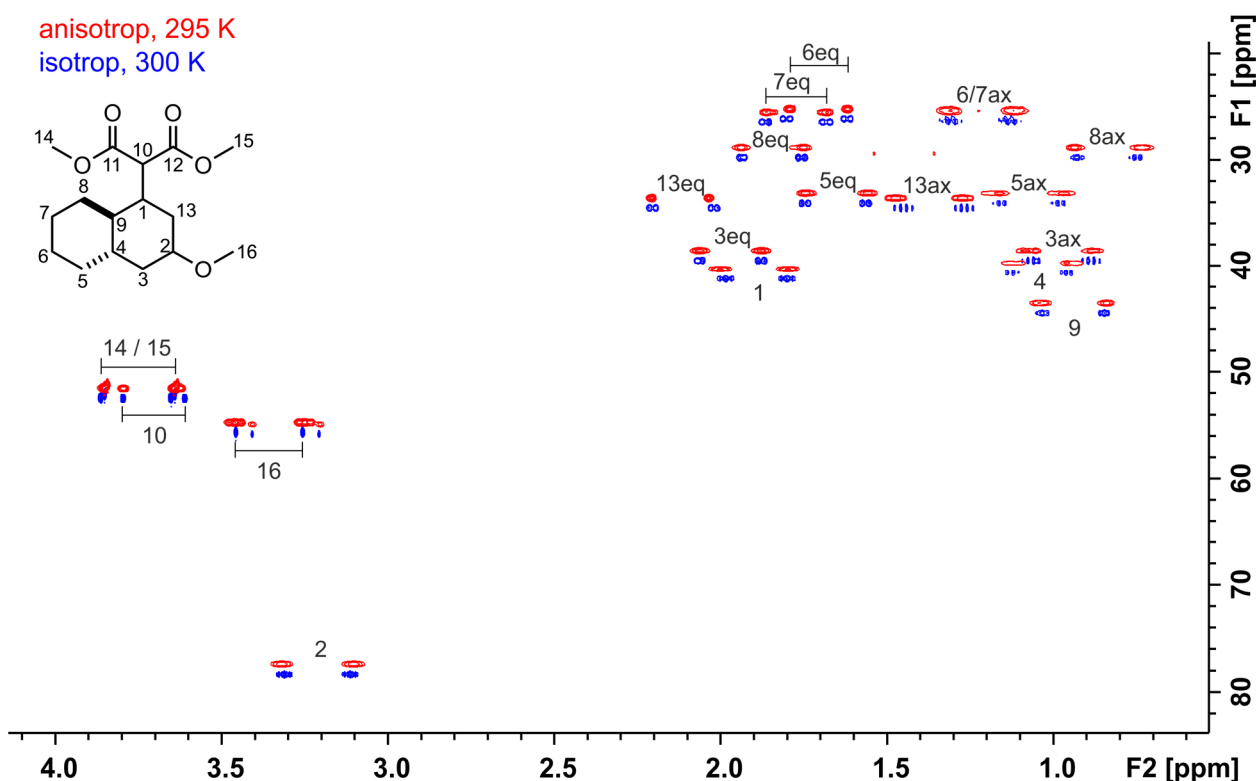


Abbildung 4-32 - CLIP-HSQC-NMR-Spektren von **50**. Blau: isotrope Probe in CDCl_3 ; rot: anisotrope Probe in PBPMGLG/ CDCl_3 (12.5 % w/w). Die chemische Verschiebung der anisotropen Probe wurde anhand der Analytsignale der isotropen Probe referenziert.

Die Kopplungen von C10-H10, C14-H14, C15-H15 und C16-H16 wurden nicht berücksichtigt, da durch die freie Drehbarkeit der Bindungen und der somit vermuteten molekularen Flexibilität keine relevanten Strukturinformationen erwartet werden. In Abbildung 4-33 werden die extrahierten RDCs dargestellt. Der Betrag der RDCs liefert bereits wertvolle

Strukturinformationen. So werden bei parallelen Bindungen gleich große RDCs erhalten. Die axialen Protonen in Cyclohexylringen stehen in der Regel zueinander parallel und dies ist auch hier zu beobachten. Die $^1D_{CH}$ -Kopplungen der Protonen H3ax, H5ax, H8ax und H13ax weisen alle einen Wert von ca. 7 Hz auf. Auch die $^1D_{CH}$ -Kopplungen der Protonen H1 und H2 und H9 liegen in diesem Bereich. Einzige Ausnahme bildet die Kopplung von C4-H4. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass das dazugehörige Signal im anisotropen CLIP-HSQC-NMR-Spektrum sehr breit war und von Verunreinigungen überlagert war. Der Fehler bei der Bestimmung dieses RDCs war also relativ groß und sollte daher nur eingeschränkt berücksichtigt werden. Bereits die auf diese Weise erhaltenen Informationen liefern den Strukturbeweis, dass es sich um die 1R-2R-4S-9R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-Konfiguration handeln muss.

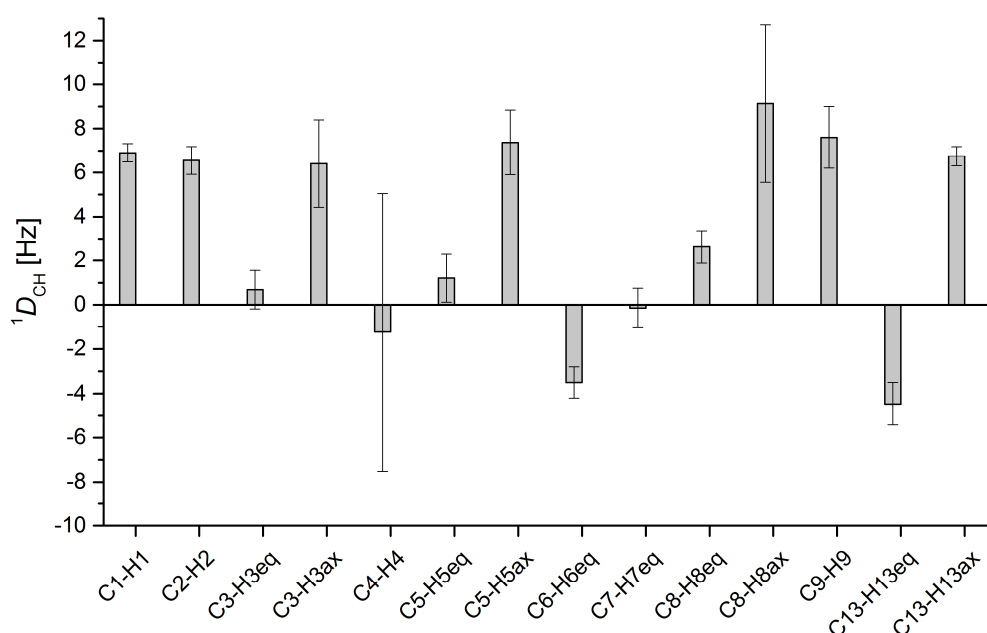


Abbildung 4-33 - Auftragung der aus CLIP-HSQC-NMR-Spektren ermittelten RDCs von **50** in einer LLC-Phase aus PBPM LG. Weitere Details sind in Tabelle 6-30 bzw. Tabelle 6-31 zu finden.

Zur endgültigen Strukturverifikation sollten die extrahierten RDCs anschließend außerdem mit der Software RDC@hotfcht^[49-50] gefittet werden. Hierzu wurden zunächst die dreidimensionalen Strukturen der vier verschiedenen Diastereomere durch die MM2-Energieminimierungsfunktion der Software Chem3D generiert. Das Decalin-Gerüst ist als starr anzusehen, daher sollte geprüft werden, ob eine Strukturanalyse hier auch schon durch diese verhältnismäßig simple Energieminimierung möglich ist. Zum direkten Vergleich wurden außerdem von Volker Schmidts für diese vier Diastereomere Strukturen durch DFT-Rechnungen generiert und mir zur Verfügung gestellt. In Abbildung 4-34 sind die Strukturen gezeigt, die aus Chem3D-Energieminimierung und DFT-Rechnung für die vier Diastereomere erhalten wurden. Hierzu wurden die Strukturen übereinandergelegt. In den ersten drei Fällen werden kaum Unterschiede zwischen den Strukturen festgestellt. Lediglich bei der 1S-2S-Struktur fällt auf, dass die Methoxy-Gruppe eine

etwas andere Anordnung einnimmt, wodurch die Strukturen geringfügig voneinander abweichen. Welchen Effekt dies auf die Strukturbestimmung besitzt, soll im weiteren Verlauf diskutiert werden.

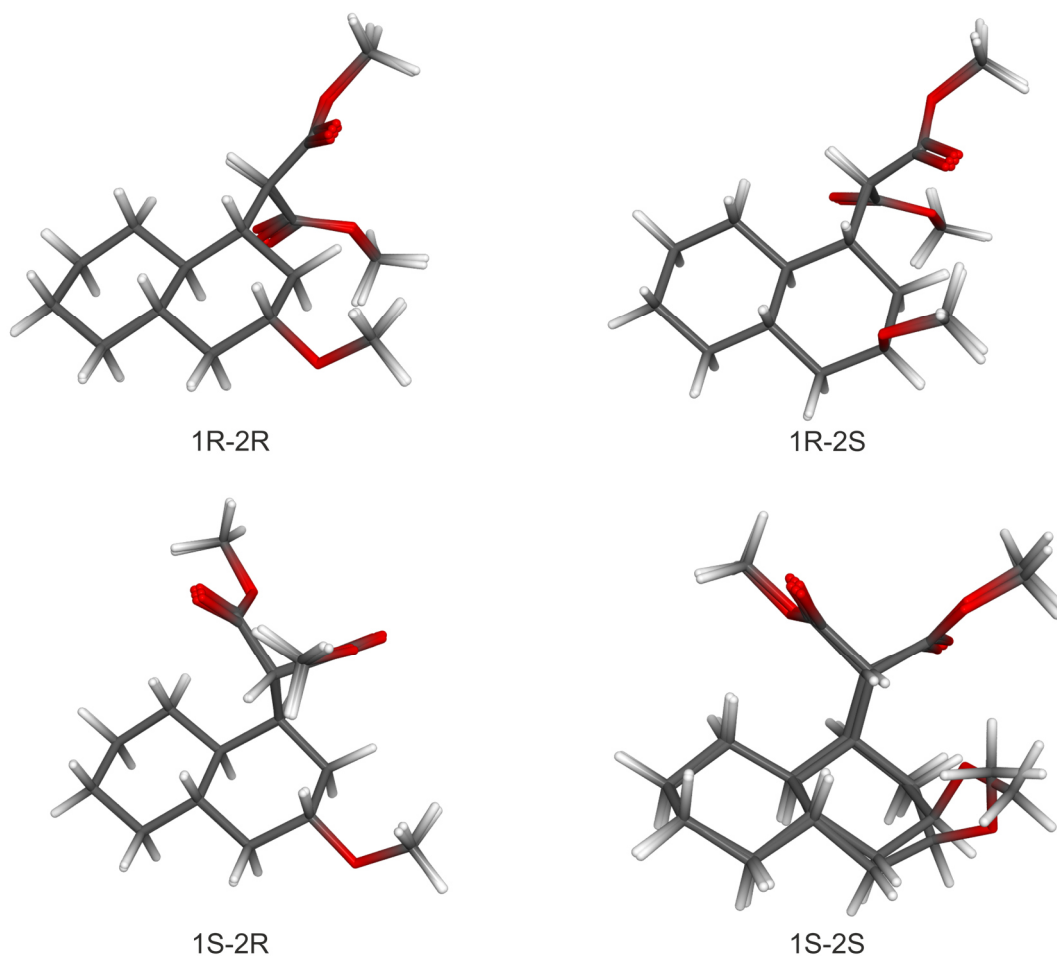


Abbildung 4-34 – Übersicht der übereinandergelegten Strukturen der vier Diastereomere von **50** welche durch MM2-Energieminimierung und DFT-Rechnungen erhalten wurden. Es werden hier die Diastereomere mit der festen 4S-9R-Konfiguration betrachtet, für eine bessere Übersicht wird auf die Nennung der Konfiguration von C4 und C9 verzichtet. Die Strukturen der entsprechenden Enantiomere mit der Konfiguration 4R-9S sind nach Spiegelung identisch und werden nicht gezeigt.

Für die Auswertung wurde die Fitting-Prozedur mittels RDC@hotfcht im SCST-Modus verwendet und die wichtigsten Bewertungskriterien werden in Tabelle 4-12 zusammengefasst. Der Wert von C4-H4 wurde trotz des großen Fehlers in die Berechnung einbezogen. Da bei der RDC-Analyse mittels RDC@hotfcht die Fehlerwichtung verwendet wurde, wird der Wert nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Strukturbestimmung besitzen. Bei der Auswertung fällt zuerst auf, dass die kleinsten Werte für den Qualitätsfaktor sowie RMSD-Wert und damit die größte Korrelation für die 1R-2R-4S-9R-Struktur erhalten wird. Allerdings sind die Unterschiede der Q-Faktoren zwischen den einzelnen Diastereomeren eher gering. Außerdem unterscheiden sich die Korrelationsparameter im Vergleich zu denen von der Strukturgenerierung durch die MM2-Energieminimierung und der DFT-Rechnungen nur geringfügig.

Tabelle 4-12 - Zusammenfassung der Korrelationsparameter der Tensorberechnung von den berechneten Strukturmodellen der Diastereomere von **50** zu den experimentellen Daten. Die beste Korrelation wird für das 1R-2R-4S-9R Diastereomer erhalten. Genauere Werte können Tabelle 6-30 und Tabelle 6-31 entnommen werden.

	1R-2R-4S-9R	1S-2R-4S-9R	1R-2S-4S-9R	1S-2S-4S-9R
<i>Strukturen der MM2-Energieminierung</i>				
Qualitätsfaktor Q	0.44	0.53	0.54	0.60
RMSD [Hz]	2.42	2.91	2.93	3.26
Konditionszahl	31.3	28.0	15.3	7.2
<i>Strukturen der DFT-Rechnungen</i>				
Qualitätsfaktor Q	0.43	0.56	0.58	0.63
RMSD [Hz]	2.33	3.03	3.17	3.46
Konditionszahl	35.9	36.0	13.2	13.5

Desweiteren sollte die Konditionszahl hier explizit beachtet werden. Diese gibt an, wie gut die RDC-Daten die Lösbarkeit des Gleichungssystems des Alignmenttensors beschreiben. Diese ist besser und die Koordinationszahl dementsprechend niedriger je mehr Daten in Form unterschiedlicher Raumrichtungen und entsprechend RDCs unterschiedlicher Beträge verfügbar sind. Die in diesem Fall erhaltenen Werte von bis zu 36 deuten auf eine nicht besonders gute Bestimmbarkeit des Alignmenttensors durch die RDC-Daten hin. Um dies zu verbessern, können weitere RDCs hilfreich sein (vgl. Abbildung 4-35).

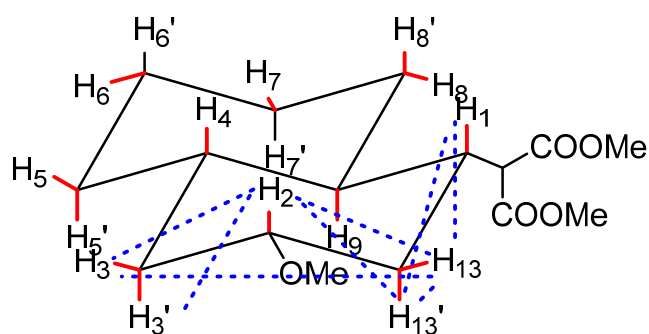


Abbildung 4-35 - Struktur von **50**. Bei 3', 5', 6', 7', 8' und 13' handelt es sich jeweils um die axialen Protonen des diastereotopen Protonenpaars. Die rot markierten Bindungen spiegeln die $^1D_{CH}$ -RDCs wieder, die durch CLIP-NMR-Messungen erhalten werden konnten; viele davon sind parallel. Die blau gestrichelten Linien markieren die D_{HH} -RDCs, die aus PSYCHEDELIC-NMR-Spektren extrahiert werden konnten. Es ist zu sehen, dass durch diese Daten zusätzliche Raumrichtungen abgedeckt werden.

Aus diesem Grund wurden neben den $^1D_{CH}$ -RDCs weitere D_{HH} -RDCs des Analyten **50** ermittelt. Derzeit wird in unserer Arbeitsgruppe in Kooperation mit D. Sinnaeve geprüft, ob das PSYCHEDELIC-NMR-Experiment zur Messung von D_{HH} -RDCs genutzt werden kann.^[153] Für die isotrope Lösung wurden bereits verschiedene J_{HH} -Kopplungen bestimmt. Die entsprechenden

PSYCHEDELIC-NMR-Experimente wurden daher auch für die anisotrope Probe durchgeführt. Dadurch konnten weitere acht anisotrope H-H-Kopplungen erhalten werden (vgl. Tabelle 4-13).

Tabelle 4-13 – Zusammenfassung der isotropen und anisotropen Kopplungen, die aus den PSYCHEDELIC-Spektren gewonnen werden konnten.

	$^n J_{HH}$	$^n \tau_{HH}$
H2-H3eq	4.31±0.2	7.87±0.2
H2-H3ax	10.85±0.2	14.22±0.2
H2-H13ax	11.03±0.05	12.25±0.2
H1-H13eq	3.15±0.1	5.06±0.2
H1-H13ax	12.62±0.06	14.38±1.0
H2-H13eq	4.14±0.07	4.19±0.2
H3eq-H13eq	2.56±0.3	2.11±0.3
H13eq-H13ax	12.17±0.05	6.42±0.2

Der Nachteil bei der Verwendung von H-H-Kopplungen ist, dass das Vorzeichen für diese bestimmt werden muss. Wenn auch in isotroper Lösung das Vorzeichen von $^3J_{HH}$ -Kopplungen in der Regel positiv ist, können ohne weitere Experimente die Vorzeichen der RDCs nicht genau bestimmt werden.

Tabelle 4-14 - Zusammenfassung der Korrelationsparameter der Tensorberechnung von den berechneten Strukturmodellen der Diastereomere von **50** zu den experimentellen Daten wobei zusätzlich acht D_{HH} -Kopplungen in die Berechnung einbezogen wurden. Genauere Werte können Tabelle 6-33 und Tabelle 6-34 entnommen werden.

	1R-2R-4S-9R	1S-2R-4S-9R	1R-2S-4S-9R	1S-2S-4S-9R
<i>Strukturen der MM2-Energieminierung</i>				
Qualitätsfaktor Q	0.23	0.38	0.31	0.70
RMSD [Hz]	1.35	2.68	1.84	5.00
Konditionszahl	6.1	3.6	4.2	3.3
<i>Strukturen der DFT-Rechnungen</i>				
Qualitätsfaktor Q	0.16	0.38	0.34	0.76
RMSD [Hz]	0.97	2.70	2.04	5.80
Konditionszahl	6.3	3.6	4.4	3.1

Zur Vorzeichenbestimmung kann beispielsweise das P.E.HSQMBC-Experiment^[161] verwendet werden. Dieses lieferte aber im Fall des hier vorliegenden Analyten keine auswertbaren Spektren. Daher wurde die Funktion der Vorzeichenpermutation von RDC@hotfcht genutzt, bei

der für alle denkbaren Vorzeichenkombinationen Fits durchgeführt werden und der Fit mit der größten Übereinstimmung als solcher ausgegeben wird. Eine Übersicht der so erhaltenen Gütekriterien (Qualitätsfaktoren, RMSD, Konditionszahl) ist in Tabelle 4-14 gegeben. Mit den zusätzlichen D_{HH} -Kopplungen ist ersichtlich, dass sich die Qualitätsfaktoren und RMSD-Werte etwas verändern und die Diskriminierung der Strukturen eindeutiger wird. Nach wie vor ist die 1R-2R-4S-9R-Konfiguration, die Struktur, die die Daten am besten beschreibt. Darüber hinaus ist die Konditionszahl durch die zusätzlichen Daten erheblich gesunken. Da die verwendeten RDCs insbesondere Kopplungen darstellen, die entlang der Bindungen der zu bestimmenden Stereozentren verlaufen, kann davon ausgegangen werden, dass die Strukturanalyse verlässlich ist.

Zur abschließenden Strukturverifikation und Kreuzvalidierung wurde eine weitere Rechenmethode^[113] durch RDC@hotfcht genutzt. Hierzu wurden erneut nur die $^1D_{CH}$ -Kopplungen verwendet. Die Gewichtungen der RDCs während der Fitting-Prozedur der Kopplungen für C1-H1 sowie C2-H2, also den unbekannten Stereozentren, wurden hierzu auf 0 gesetzt. Dadurch werden nur die Kopplungen mit bekannter Konfiguration in die Rechnung einbezogen. Die Software ermittelt bei der Rückrechnung auf die RDC-Werte für C1-H1 sowie C2-H2 entsprechende Werte, die zu dem Alignmenttensor passen. Dies wird erneut für alle Diastereomere durchgeführt und durch händischen Vergleich der experimentellen Werte zu den kalkulierten Werten kann eine Zuordnung der korrekten Konfiguration getroffen werden. Die Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 4-15 gezeigt. Die Übereinstimmung mit der 1R-2R-4S-9R-Konfiguration ist auch hier am größten und stellt damit das korrekte Diastereomer dar.

Tabelle 4-15 – Zusammenfassung der zurückberechneten RDCs von **50** mittels RDC@hotfcht ohne Gewichtung der Kopplungen der unbekannten Stereozentren.

RDC	$^1D_{CH}$ (exp.) [Hz]	1R-2R-4S-9R $^1D_{CH}$ (ber.) [Hz]	1S-2R-4S-9R $^1D_{CH}$ (ber.) [Hz]	1R-2S-4S-9R $^1D_{CH}$ (ber.) [Hz]	1S-2S-4S-9R $^1D_{CH}$ (ber.) [Hz]
<i>Strukturen der MM2-Energieminierung</i>					
C1-H1	6.90 ± 0.42	7.05	6.93	2.94	2.20
C2-H2	6.55 ± 0.63	7.27	-3.11	7.04	1.58
<i>Strukturen der DFT-Rechnungen</i>					
C1-H1	6.90 ± 0.42	6.88	6.62	1.28	1.95
C2-H2	6.55 ± 0.63	8.05	-2.48	6.25	-2.45

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Relativkonfiguration des untersuchten Analyten **50** zuverlässig durch verschiedene, komplementäre NMR-Methoden aufgeklärt werden konnte und die 1R-2R-4S-9R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-Konfiguration vorliegt. Die $^3J_{HH}$ -Kopplungsanalyse nach Karplus sowie die RDC-Analyse liefern hierzu identische Ergebnisse und

können sich gegenseitig ergänzen. Für die verbleibenden drei strukturell sehr ähnlichen Analyten **51**, **55** und **54** sollte die Untersuchung mittels nur einer der beiden Methoden möglich sein, um verlässlich die Relativkonfiguration zu bestimmen. Dies soll im Einzelfall geprüft werden. Darüberhinaus scheint die Strukturgenerierung für die RDC-Analyse mittels MM2-Energieminimierung ausreichend für die Decalin-Derivate zu sein, sodass im folgenden Verlauf auf die zeitaufwändigere Rechnung mittels DFT verzichtet wird. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Bestimmung der Relativkonfiguration von **51**

Auch für **51** wurde eine isotrope Probe in CDCl_3 hergestellt und für die Zuordnung erfolgte über ^1H -, ^{13}C -, COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren bei 300 K. Die Zuordnung der Protonen ist im ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 4-36 gezeigt. Der Analyt enthält einige Verunreinigungen, die aber zunächst die Analyse nicht stören. Die Verbindung **51** unterscheidet sich im Wesentlichen von **50** durch die zusätzliche Methylgruppe in Position 17. Dadurch besitzt **51** ein zusätzliches unbekanntes Stereozentrum und bei der Bestimmung der Relativkonfiguration muss zwischen insgesamt acht Diastereomeren unterschieden werden. Im Hinblick auf die Synthese dieser Derivate ist außerdem besonders die Frage interessant, ob die Stereozentren an Position 1 und 2 die gleiche Konfiguration besitzen wie bei **50**.

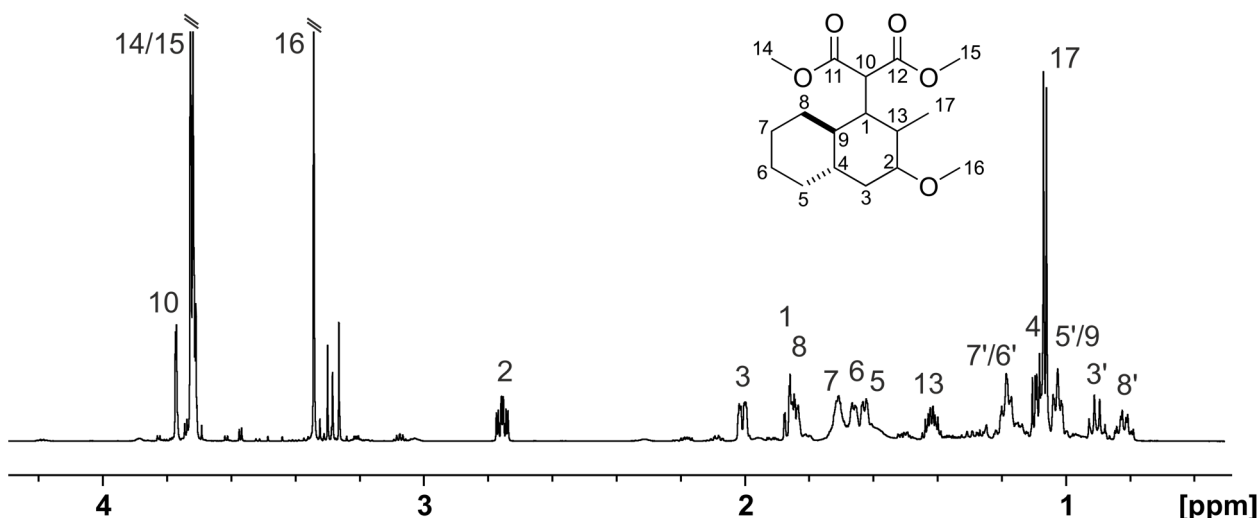


Abbildung 4-36- ^1H -NMR-Spektrum von **51** in CDCl_3 bei 300K. Bei 3', 5', 6', 7' und 8' handelt es sich jeweils um die axialen Protonen des diastereotopen Protonenpaares.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind bereits offensichtliche Hinweise auf die Konfiguration zu finden. Dabei stechen besonders die Kopplungsmuster für H2 und H13 hervor. Für Proton H2 ist eine ddd-Aufspaltung mit den Kopplungskonstanten von ca. 4.4 Hz, 10.3 Hz und 10.9 Hz zu beobachten. Eine Kopplungskonstante von >10 Hz kann eigentlich nur für eine (anti-)periplanare Ausrichtungen erhalten werden, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass Proton 2 axial ausgerichtet sein muss (zwei antiperiplanare Kopplungen zu H3ax und H13). Da

zwei solcher Kopplungen beobachtet werden, muss auch die Ausrichtung von Proton H13 axial sein. Die Kopplung von ca. 4 Hz stellt dabei die zu H3eq dar. Weiterhin ist für Proton H13 eine ddq-Aufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten. Das Quartett kommt durch die Kopplung zu den Methylprotonen an C13 zustande. Für die beiden Dublett-Aufspaltungen werden Kopplungskonstanten von 11.1 und 12.7 Hz beobachtet. Auch diese lassen auf 3J -Kopplungen zwischen axialen Protonen schließen, wodurch auch das koppelnde Proton 1 axial ausgerichtet sein muss. Zur exakten Bestimmung der Kopplungskonstanten, sodass die Zuordnung der gemessenen Kopplungskonstanten auf den korrekten Kopplungspartner erfolgt, wurden für Proton H2 und H13 PSYCHEDELIC-NMR-Spektren gemessen und ausgewertet. Die exakten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 4-16 aufgelistet und bestätigen die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich für dieses *trans*-Decalin-Derivat daher die 1R-2R-4S-9R-13R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-13S-Konfiguration.

Tabelle 4-16 - Zusammenfassung der gemessenen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von **51** in CDCl_3 ermittelt aus den verschiedenen PSYCHELIC-NMR-Spektren.

selektiv angeregtes Proton	Kopplungspartner	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]
H2	H3eq	4.46 ± 0.07
	H3ax	11.25 ± 0.08
	H13	9.97 ± 0.04
H13	H1	11.31 ± 0.13
	H2	9.87 ± 0.05

Aus den Spektren konnten keine Kopplungen zu den Protonen H4 und H9 extrahiert werden, da diese mit anderen Signalen überlagern. Obwohl Proton H3eq gut separiert ist und im chemischen Verschiebungsbereich von H4 kein weiterer Kopplungspartner erwartet wird, kann in dem entsprechenden PSYCHEDELIC von H3eq aufgrund der Spektrenqualität keine Kopplung extrahiert werden. Daher kann an dieser Stelle nicht garantiert werden, dass es sich bei **51** um das *trans*-Decalin-Derivat handelt, sodass die oben dargestellte Interpretation der Relativkonfiguration nicht abgesichert ist. Daher wurde auch hier eine RDC-Analyse durchgeführt. Es konnten durch die isotropen und anisotropen CLIP-HSQC-NMR-Spektren 17 $^1D_{\text{CH}}$ -RDCs erhalten werden (vgl. Abbildung 4-37). Gesamt gesehen sind die Fehler der RDCs von **51** etwas größer als die von **50**. Dies lässt sich auf die vorliegenden Verunreinigungen des Analyten **51** zurückführen, wodurch einige Signale im CLIP-HSQC-NMR-Spektrum durch diese überlagert sind. Zahlreiche RDCs, die den C-H-Bindungen an den unbekannt-konfigurierten Stereozentren sowie den Bindungen zu den axialen Protonen zugeordnet werden, weisen einen Wert im Bereich von 7-9 Hz auf. Es ist also auch anhand der Beträge der RDCs davon auszugehen, dass die Protonen H1, H2 und H13 axial ausgerichtet sind. Gleiches gilt unter

Vorbehalt aufgrund des großen Fehlers auch für C4-H4 und C9-H9, was die Konfiguration von C4 und C9 im Sinne eines *trans*-Decalins bestätigt.

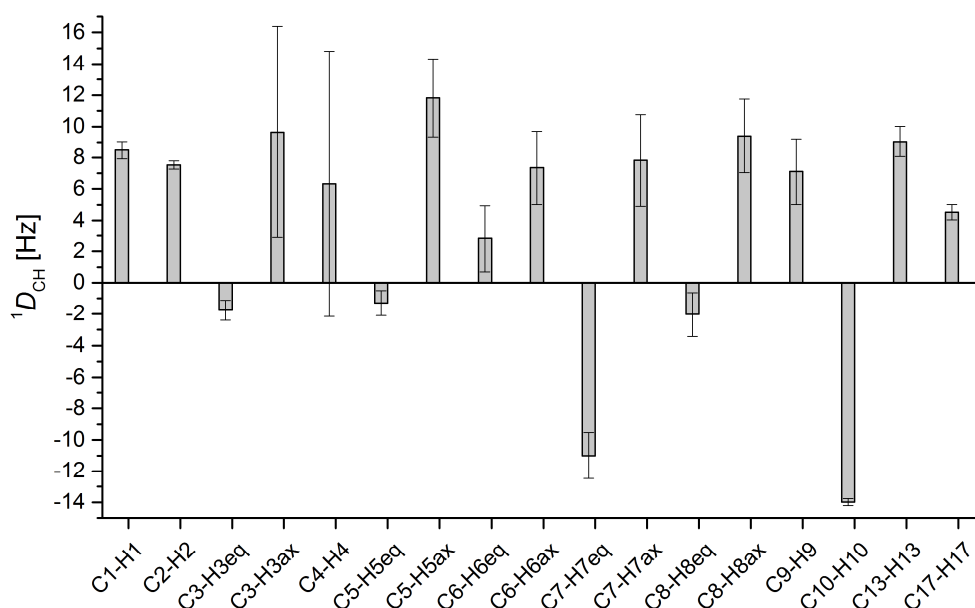


Abbildung 4-37 - Auftragung der aus CLIP-HSQC-NMR-Spektren ermittelten RDCs von **51** in einer LLC-Phase aus PBPM LG.

Bei der Auswertung mittels RDC@hotfcht wurden die Strukturvorschläge für die acht unterschiedlichen Diastereomere durch die MM2-Energieminimierung von Chem3D generiert. Für die Tensorberechnungen wurde die Kopplung C10-H10 aufgrund der freien Drehbarkeit um die C1-C10-Bindung ausgelassen und die Kopplung der Methylgruppe an C13 wurde auf die $^1D_{CC}$ -C13-C17-Kopplung umgerechnet.^[224] Anhand Tabelle 4-17 ist zu sehen, dass die 1R-13R-2R-4S-9R-Konfiguration den kleinsten Qualitätsfaktor sowie RMSD-Wert aufweist und es sich daher um das Diastereomer, welches am besten die experimentellen Daten beschreibt, handelt. Die Q-Faktoren sind jedoch relativ hoch.

Tabelle 4-17 - Zusammenfassung der Korrelationsparameter der Tensorberechnung der Diastereomere von **50** zu den experimentellen Daten. Genauere Werte können Tabelle 6-35 und Tabelle 6-36 entnommen werden.

	1R-13R- 2R-4S-9R	1R-13R- 2S-4S-9R	1R-13S- 2R-4S-9R	1R-13S- 2S-4S-9R	1S-13R- 2R-4S-9R	1S-13R- 2S-4S-9R	1S-13S- 2R-4S-9R	1S-13S- 2S-4S-9R
Qualitätsfaktor	0.18	0.24	0.24	0.83	0.48	0.98	0.49	1.24
RMSD [Hz]	1.37	1.76	1.79	6.16	3.55	7.23	3.60	9.18
Konditionszahl	32.5	23.6	39.3	30.1	19.3	17.4	35.3	28.5

Die Unterschiede zwischen den Q-Faktoren der 1R-13R-2R-4S-9R-Konfiguration und den Konfigurationen 1R-13R-2S-4S-9R und 1R-13S-2R-4S-9R sind außerdem nicht sehr groß. Ebenso

sind die Konditionszahlen hoch. Da die Auswertung über die Kopplungskonstanten bereits die 1R-13R-2R-Konfiguration lieferte und die RDC-Analyse als Kreuzvalidierung diente, werden die hier vorliegenden Ergebnisse trotzdem als ausreichend bewertet, um die Relativkonfiguration 1R-2R-4S-9R-13R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-13S eindeutig zu bestimmen.

Bestimmung der Relativkonfiguration von **54**

Analyt **54** unterscheidet sich von den bisher untersuchten Analyten **50** und **51** in erster Linie durch die nun freie Hydroxylgruppe in Position C2. Prinzipiell wurde bei der Synthese von **54** und **55** die gleiche Strategie durch die Michael-Prins-Zyklisierung verfolgt, jedoch unter Verwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen bzw. anderer Reaktanden (vgl. Schema 4-7). Durch die Aufklärung der Relativkonfiguration soll daher geprüft werden, ob trotz des Änderns der Reaktionsparameter die gleiche Stereoselektivität erfolgt. Besonderheit hier war, dass von den Analyten **54** (23 mg) und **55** (10 mg) jeweils nur geringe Mengen zur Verfügung standen, die für die NMR-Studien verwendet werden konnten. Daher wurde von **54** eine isotrope Probe von 2.9 mg in 880 mg CDCl₃ hergestellt und für die Zuordnung ¹H-, ¹³C-, COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren bei 300 K aufgenommen. Die Zuordnung konnte erfolgreich durchgeführt werden (vgl. Abbildung 4-38).

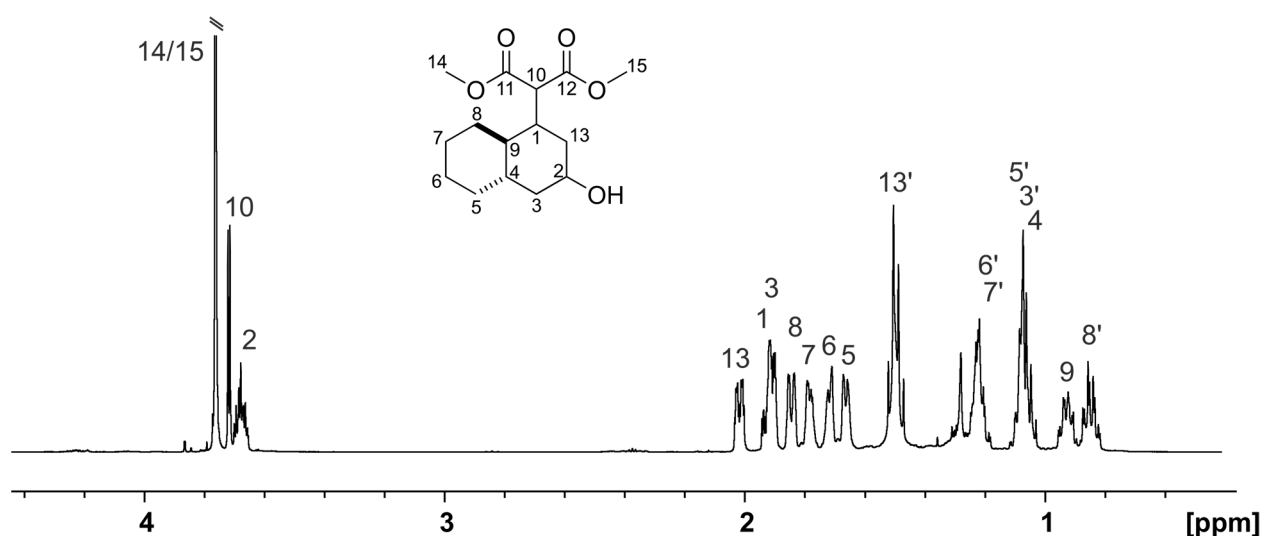


Abbildung 4-38 ¹H-NMR-Spektrum von **54** in CDCl₃ bei 300K. Bei 3', 5', 6', 7', 8' und 13' handelt es sich jeweils um die axialen Protonen des diastereotopen Protonenpaares.

Bei der Analyse der Kopplungskonstanten können im ¹H-NMR-Spektrum Hinweise auf die Relativkonfiguration gefunden werden. Die diastereotopen Protonen H13eq und H13ax können aufgrund ihrer Kopplungsmuster zugeordnet werden, sodass basierend auf der ddd-Aufspaltung mit drei gleich großen Kopplungen von 12 Hz für H13ax eigentlich nur eine Anordnung in Frage kommt, bei der H1, H2 und H13ax jeweils axial ausgerichtet sind. Eine genauere Kopplungsanalyse mittels PSYCHEDELIC-NMR-Spektren konnte in diesem Fall nicht

durchgeführt werden, da die Analytenmenge in der isotropen Probe für eine entsprechende Signalauflösung zu gering war. Von einer Aufkonzentration der Probe wurde abgesehen, da eine anisotrope Analyse durch RDCs komplementäre Ergebnisse liefern sollte. Hierzu wurden zunächst die isotropen $^1J_{CH}$ -Kopplungen mittels CLIP-HSQC-Spektren bestimmt und anschließend die verbleibende Analytmenge in PBPMLG und $CDCl_3$ gelöst und die $^1D_{CH}$ -Kopplungen der anisotropen Probe ermittelt. Die ermittelten RDCs sind in Abbildung 4-39 gezeigt. Durch Vergleich der Beträge der RDCs bestätigt sich die Annahme, dass neben H3ax, H5ax und H8ax auch die Bindungen von C1-H1, C2-H2 sowie C13-H13ax parallel und damit axial stehen.

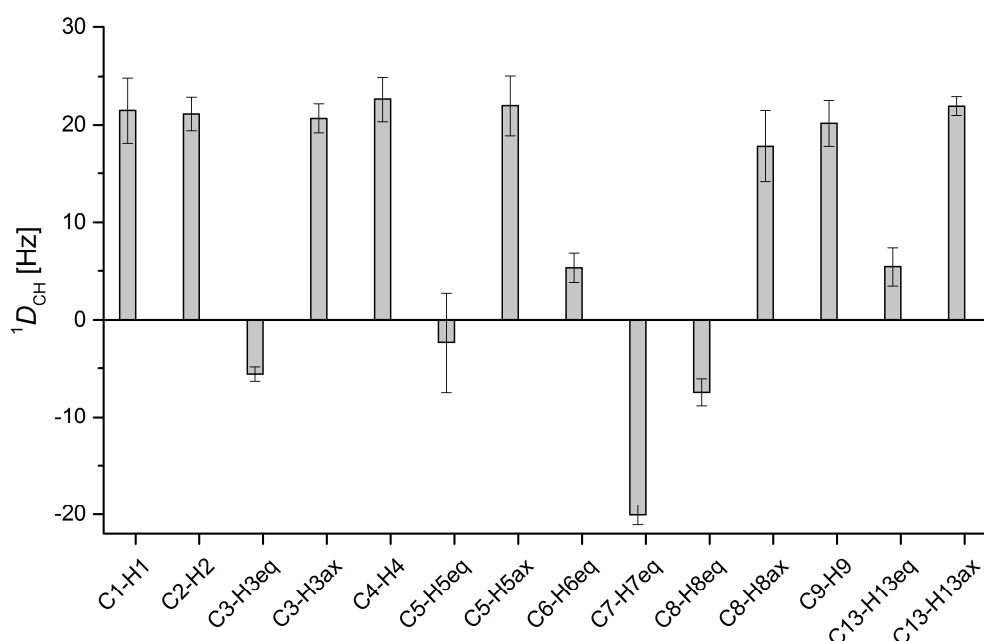


Abbildung 4-39 - Balkendiagramm der aus CLIP-HSQC-NMR-Spektren ermittelten RDCs von **54** in einer LLC-Phase aus PBPMLG bei 295 K.

Die Strukturanalyse mittels RDC@hotfcht ergibt eindeutig die größte Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Strukturvorschlag für das 1R-2R-4R-9S -Stereoisomer aus der MM2-Energieminimierung. Der Analyt **54** liegt also in der 1R-2R-4S-9R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-Konfiguration vor.

Tabelle 4-18 - Zusammenfassung der Korrelationsparameter der Tensorberechnung der Diastereomere von **54** (siehe Tabelle 6-37).

	1R-2R-4S-9R	1S-2R-4S-9R	1R-2S-4S-9R	1S-2S-4S-9R
Qualitätsfaktor Q	0.09	0.35	0.54	0.55
RMSD [Hz]	1.49	6.02	9.30	9.43
Konditionszahl	24.35	11.92	24.92	13.84

Bestimmung der Relativkonfiguration von **55**

Zur Strukturaufklärung von **55** wurde ebenfalls eine isotrope Probe in CDCl_3 hergestellt und für die Zuordnung ^1H -, ^{13}C -, COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren bei 300 K aufgenommen. Die Zuordnung war in diesem Fall etwas komplizierter, da sehr viele Protonen, insbesondere in den ^1H - und COSY-NMR-Spektren, überlagern (vgl. Abbildung 4-40).

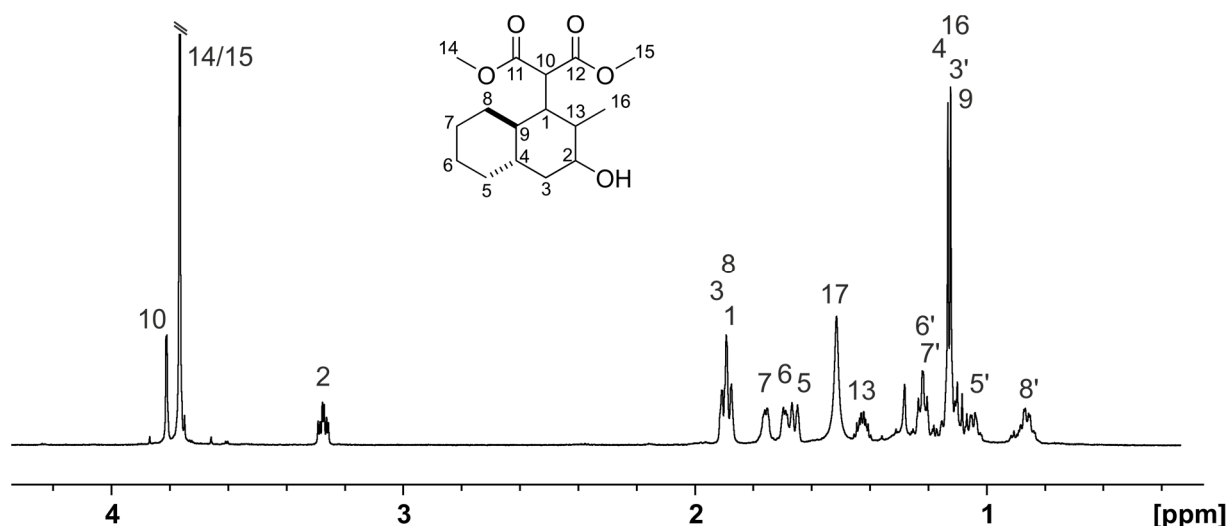


Abbildung 4-40 - Isotropes ^1H -NMR-Spektrum von **55** in CDCl_3 bei 300 K. Bei 3', 5', 6', 7' und 8' handelt es sich jeweils um die axialen Protonen des diastereotopen Protonenpaars.

Auf eine Analyse der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten wurde daher weitestgehend verzichtet. Lediglich für Proton H2 konnte eine ddd-Aufspaltung mit Kopplungskonstanten von ca. 4.5 Hz, 10.2 Hz und 10.4 Hz beobachtet werden. Für Proton H13 ist eine ddq-Aufspaltung zu sehen, jedoch war die Signalform hier nicht sehr gut aufgelöst, sodass keine Kopplungskonstanten extrahiert wurden. Da es sich um gleichartige Kopplungsmuster wie für **51** handelt, kann dies ein Hinweis sein, dass die Konfiguration der von **51** möglicherweise gleich ist. Um dies zu bestätigen wurde auch hier eine RDC-Analyse durchgeführt.

Die ermittelten $^1D_{\text{CH}}$ -RDCs sind in Abbildung 4-41 dargestellt. Es lässt sich auch für **55** wiederholt feststellen, dass alle C-H-RDCs der unbekannt konfigurierten Stereozentren die gleichen RDCs wie die axialen C-H-Bindungen aufweisen und damit parallel zueinander ausgerichtet sind. Für die Relativkonfiguration ergibt sich somit die 1R-2R-4S-9R-13R-beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-13S-Konfiguration. Durch die MM2-Energieminimierung von Chem3D wurden für die acht unterschiedlichen Diastereomere Strukturvorschläge generiert. Die Kopplung C10-H10 wurde nicht in die Tensorberechnungen einbezogen und die Kopplung der Methylgruppe wurde auf die $^1D_{\text{CC}}$ -C13-C16-Kopplung umgerechnet.^[224] Die Strukturanalyse und Tensorberechnung mit RDC@hotfcht liefert Qualitätsfaktoren, wie in Tabelle 4-19 dargestellt. Da für 1R-13R-2R-4S-9R der Qualitätsfaktor mit 0.12 mit Abstand am geringsten ist, geht eindeutig hervor, dass es sich bei **55** um das 1R-2R-4S-9R-13R beziehungsweise 1S-2S-4R-9S-13S-Stereoisomer handelt.

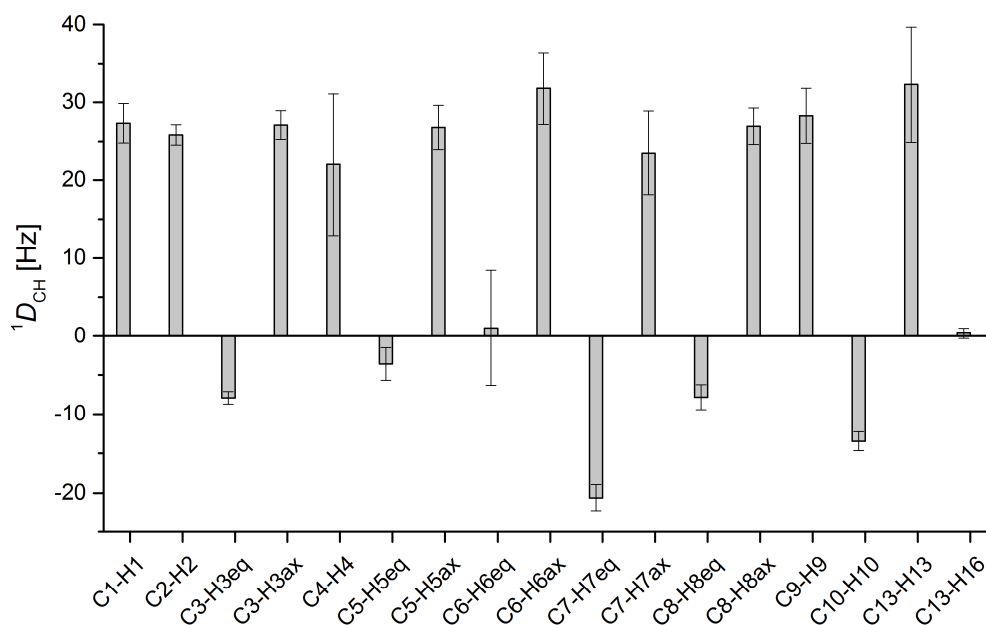


Abbildung 4-41 – Balkendiagramm der ermittelten RDCs von **55** in CDCl_3 /PBPMGLG bei 300K.

Tabelle 4-19 - Zusammenfassung der Korrelationsparameter der Tensorberechnung der Diastereomere von **55** zu den experimentellen Daten (siehe Tabelle 6-38 und Tabelle 6-39).

	1R-13R- 2R-4S-9R	1R-13R- 2S-4S-9R	1R-13S- 2R-4S-9R	1R-13S- 2S-4S-9R	1S-13R- 2R-4S-9R	1S-13R- 2S-4S-9R	1S-13S- 2R-4S-9R	1S-13S- 2S-4S-9R
Qualitätsfaktor	0.12	0.42	0.30	0.64	0.37	0.69	0.44	0.88
RMSD [Hz]	2.67	9.50	6.64	14.38	8.33	15.44	9.85	19.63
Konditionszahl	26.0	25.1	20.1	19.5	13.7	14.5	15.6	17.2

Fazit zur Bestimmung der Relativkonfiguration der verschiedenen *trans*-Decalin-Derivate

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Relativkonfiguration der *trans*-Decalin-Derivate, welche bei den Synthesestudien der Michael-Prins-Zyklisierung von der Arbeitsgruppe Kalesse erhalten wurden, durch NMR-Methoden erfolgreich aufgeklärt werden konnten. Die Strukturen werden in Abbildung 4-42 noch einmal zusammenfassend gezeigt. Unabhängig von den hier untersuchten Substraten wird bei der Synthese die gleiche Relativkonfiguration erhalten. Für mögliche weiterführende, mechanistische Studien könnte diese Information im Hinblick auf die Stereoselektivität von Bedeutung sein.

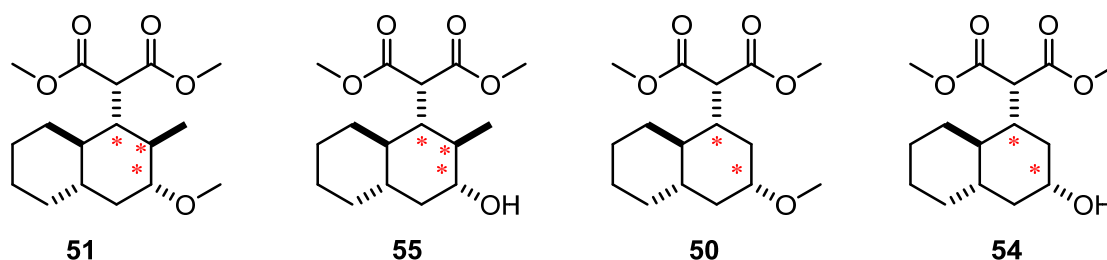


Abbildung 4-42 – Übersicht der Strukturen der untersuchten *trans*-Decaline mit der aufgeklärten Relativkonfiguration. Die roten Sterne markieren die zuvor unbekannt-konfigurierten Stereozentren.

Für die Strukturaufklärung konnte einerseits die Analyse von Kopplungskonstanten, insbesondere der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante mit der Auswertung nach Karplus, verwendet werden. Andererseits konnte eine RDC-Analyse durch Verwendung des im Rahmen dieser Arbeit neu hergestellten Alignmentmediums PBPMGLG durchgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch beide Methoden das gleiche Ergebnis und damit die gleiche Relativkonfiguration erhalten werden und beide Methoden komplementär eingesetzt werden können. Soll für künftige Messungen eine Wahl zwischen beiden Methoden getroffen werden, können verschiedene Kriterien betrachtet werden. Bei der Betrachtung der Effizienz kann die benötigte Messzeit berücksichtigt werden. Während eine Standard ^1H -NMR-Messung nur wenige Sekunden dauert und auch hier viele $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen extrahiert werden können, dauert die Aufnahme von PSYCHEDELIC-NMR-Experimenten sehr viel länger. Eine Messung dauerte mit den gewählten Parameter, bei denen ein angemessenes Signal-zu-Rausch Verhältnis erhalten wurde (vgl. z.B. Abbildung 4-31), ca. sechs Stunden. Sollen mehrere Protonen selektiv angeregt werden, kann die Messzeit mehr als 24 Stunden betragen. Für die RDC-Analyse werden lediglich zwei CLIP-HSQC-NMR-Spektren von etwa je einer Stunde benötigt, um verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Dies erfordert jedoch die Präparation einer anisotropen Probe. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass beide Methoden zum gewünschten Ergebnis führen und dabei verschiedene Vor- und Nachteile bieten, welche im Einzelfall abgewogen werden müssen.

Abschließend sei hervorzuheben, dass in diesem Abschnitt die hervorragende Anwendbarkeit des neuen Alignmentmedium PBPMGLG in der organischen Strukturanalyse gezeigt wird. In allen Fällen ist eine ausgezeichnete Kompatibilität der Analyten mit dem Medium zu sehen, sodass bei

guter Spektrenqualität die Extraktion zahlreicher RDCs möglich ist und verlässliche Ergebnisse erhalten werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die erfolgreiche Anwendung von Homopolyglutamaten als Alignmentmedien in der Strukturaufklärung kleiner organischer Moleküle konnte im vergangenen Jahrzehnt an zahlreichen Beispielen gezeigt werden.^[136, 163-164, 208, 225] Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch das gezielte Einbringen eines zusätzlichen Mesogens in die Seitenkette einen neuen Strukturtyp auf Basis der Homopolyglutamate als Alignmentmedium mit interessanten Eigenschaften hergestellt werden. Dabei kann die Entwicklung im Rahmen dieser Arbeit in drei Abschnitte gegliedert werden. Hierbei wurde zu Beginn die Synthese der Polymere umgesetzt, welche im nächsten Schritt charakterisiert und auf ihre Besonderheiten untersucht werden mussten. Im abschließenden Teil konnte eines der Polymere zur Strukturaufklärung eingesetzt werden (Abbildung 5-1).

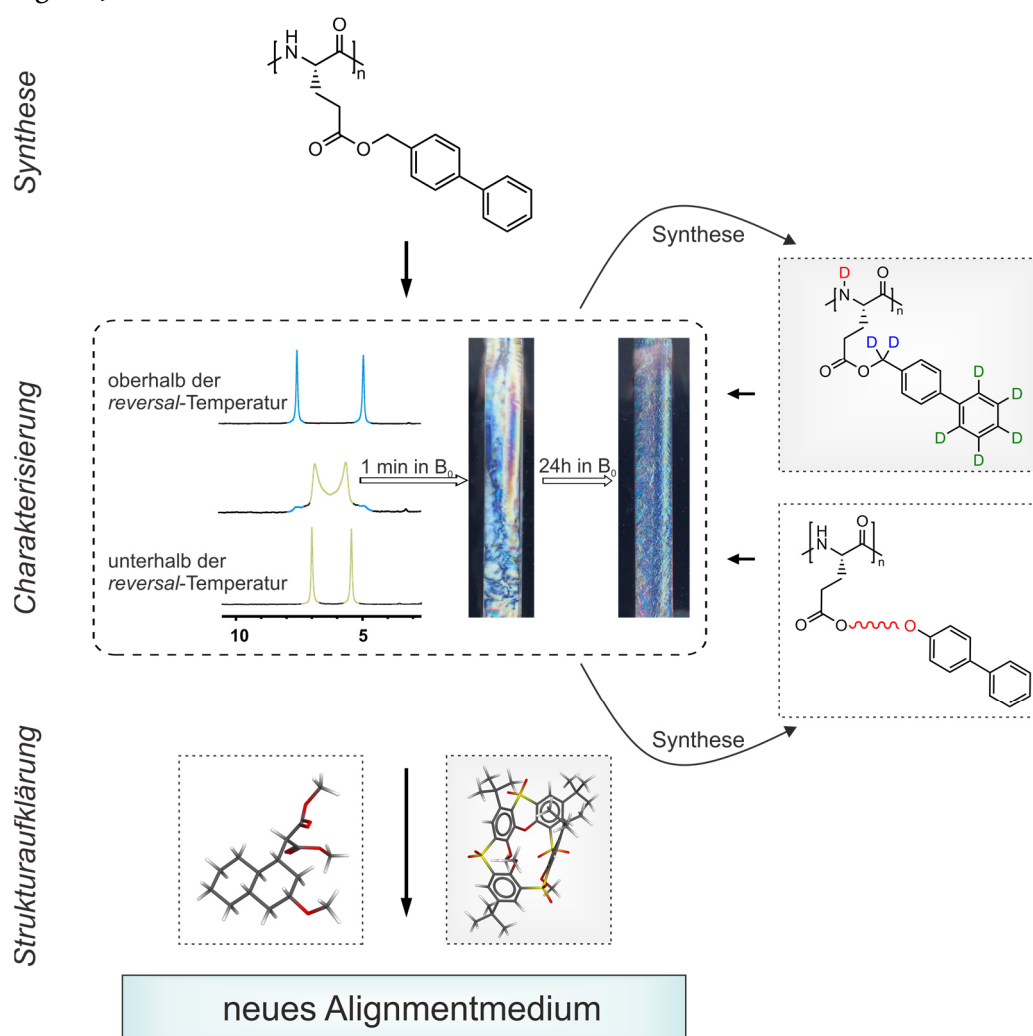


Abbildung 5-1 - Gewähltes Vorgehen dieser Arbeit von der Idee bis hin zur Entwicklung eines neuen Alignmentmediums mit mesogenen Seitenketten für die Strukturaufklärung. Zwei dieser Teilprojekte, die durch die grau hinterlegten Kästen markiert sind, wurden von D.Schirra^[217] und M. Tichotová^[222] in von mir betreuten Arbeiten bearbeitet.

Neben dem Hauptkettenmesogen, Polyglutamat, wurde eine Biphenyleinheit als Seitenkettenmesogen gewählt. Das daraus resultierende Polymer PBPMGLG und das

entsprechende literaturunbekannte Enantiomer PBPMDG konnten erfolgreich synthetisiert und auf die Orientierungseigenschaften untersucht werden. Die hergestellten LLC-Phasen in Chloroform und THF zeigten bereits direkt nach Einbringen in das Magnetfeld bemerkenswerte Eigenschaften. So konnte anhand der ^2H -NMR-Spektren beobachtet werden, dass eine Reorientierung stattfindet. Während zu Beginn der Messung ein *Pake-Pattern* des Lösungsmittelsignals beobachtet wird, kann nach ausreichender Reorientierungszeit eine klare Quadrupolaufspaltung beobachtet werden, die je nach Temperatur einer parallelen oder senkrechten Ausrichtung zum Magnetfeld zugeordnet werden kann.

Eine Reihe unterschiedlicher Analyten konnte in den neuen Medien orientiert werden, sodass eine hohe Kompatibilität mit verschiedenen funktionellen Gruppen nachgewiesen werden konnte. Es wurde außerdem festgestellt werden, dass die thermoresponsiven Eigenschaften des Polymers die Orientierung eines in den LLC-Phasen gelösten Analyten beeinflussen. Die Untersuchung der Enantiodifferenzierung von drei unterschiedlichen Analyten ergab, dass diese stark von der Temperatur sowie des verwendeten Lösungsmittels abhängt. Damit können an dieser Stelle zwei große Vorteile von PBPMLG aufgrund der Thermoresponsivität für die Funktion als Alignmentmedium festgehalten werden: Erstens ist es möglich durch Änderung der Temperatur mindestens zwei unterschiedliche, vermutlich linear unabhängige Orientierungen innerhalb einer Probe zu induzieren. Das ist insbesondere für die Entwicklung der Strukturaufklärung zur Modellfreien Analyse ohne einen *a priori*-Strukturvorschlag von Interesse, wodurch bereits zwei der benötigten fünf Orientierungen durch nur eine Probe abgedeckt werden könnten. Der zweite Vorteil liegt darin, dass aufgrund zweier unterschiedlicher Orientierungen scheinbar auch unterschiedliche Alignmentstärken induziert werden. Dies spiegelt sich sowohl in den Beträgen der RDCs ober- und unterhalb der *reversal*-Temperatur, als auch in den absoluten Werten der RDCs abhängig vom Analyt wider. So liefern die anisotropen NMR-Spektren beispielsweise von Strychnin RDCs zwischen -35 und +23 Hz, wohingegen die Spektren der höheren Temperatur aufgrund starker Kopplung nicht ausgewertet werden konnten. Dagegen lagen die RDCs von IPC eine Größenordnung niedriger und es konnten bei den Daten oberhalb der *reversal*-Temperatur bessere Qualitätsfaktoren durch die Fitting-Prozedur erhalten werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Temperatur sondern auch die Wahl des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Orientierung, Spektrenqualität und Enantiodifferenzierung hat. Diese Befunde bieten die Möglichkeit an verschiedenen Stellschrauben zu drehen, um die besten Bedingungen zur Strukturanalyse eines Analyten zu erhalten.

Im Rahmen der Charakterisierung des Polymers war ein Ziel den Ursprung der beobachteten Thermoresponsivität zu untersuchen. Zum Verständnis, warum aufgrund der Änderung der Temperatur eine Änderung der Orientierung und der Enantiodifferenzierung stattfindet, wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Das erste Teilprojekt setzte sich mit der Synthese von Spacer-Derivaten des Polymers auseinander. Dabei sollte untersucht werden, welchen Effekt eine Entkopplung des Seitenkettenmesogens von der Hauptkette durch flexible Alkoxyketten auf das

Orientierungsverhalten ausübt. Die entsprechenden Zielpolymere konnten erfolgreich hergestellt werden und durch IPC als Testanalyt auf die Orientierungseigenschaften der anisotropen Lösung untersucht werden. Dabei wurden zum Teil Unterschiede des thermoresponsiven Verhaltens festgestellt. In Chloroform als Lösungsmittel ist ein Trend zu erkennen, dass bei längerer Spacerlänge, also stärkerer Entkopplung, die *reversal*-Temperatur abnimmt, beziehungsweise keine Thermoresponsivität bei der Hexoylkette zu beobachten ist. In THF als Lösungsmittel konnte dieser Trend bei den untersuchten Proben nicht beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt ist unklar worauf die beobachteten Effekte zurückzuführen sind. Es ist daher notwendig, die kontrollierte Synthese der Polymere zu wiederholen. Einerseits kann somit die Reproduzierbarkeit überprüft werden und andererseits die noch ausstehenden Messungen durchgeführt werden, sodass mit einer größeren Datenlage eine erneute Auswertung erfolgen kann. Dabei könnte auch die Synthese einer weiteren Spacerkettenlänge beitragen. Weiterhin ist fraglich, ob durch die synthetische Modifizierung wirklich eine Entkopplung der Mesogene stattfindet oder die Eigenschaften des Polymers beispielsweise durch erhöhten sterischen Anspruch insgesamt verändert werden. Daher wurde im zweiten Teilprojekt im Rahmen der Masterarbeit von D. Schirra geprüft, ob Deuterierungsstudien zur Aufklärung des Orientierungsverhaltens beisteuern können. Zuerst wurde gezeigt, dass entsprechende deuterierte Derivate von PBPMLG erfolgreich hergestellt werden können. Erste Anzeichen deuten darauf hin, dass das thermoresponsive Verhalten, das bisher für Analyt und Lösungsmittel beobachtet wurde auch bei der Orientierung der Seitenkette des Polymers selbst zu beobachten ist. Um die Daten besser auswerten zu können, muss hierzu künftig das Mess-Setup verbessert werden. Die Synthese von kürzeren Polymeren mit engeren Molekulargewichtsverteilungen könnte darüber hinaus hilfreich sein, die Signale der Polymere in den Deuteriumspektren besser auflösen zu können. Insgesamt sind die Ergebnisse der Deuterierungsstudien aber sehr vielversprechend, sodass in Zukunft mehr Informationen zum Orientierungsverhalten erhalten werden können.

Das neu entwickelte Alignmentmedium PBPMLG wurde außerdem zur Strukturaufklärung eingesetzt. In einer Projektarbeit von M. Tichotová sollten Konformationen von Thiocalix[4]aren-Derivaten mittels RDC-Analyse bestimmt werden. Die Vorarbeiten an den Analyten in dem etablierten Alignmentmedium PBLG lieferten die gleichen Konformationen wie die hier durchgeführte Strukturuntersuchung in dem neuen Medium. Der dadurch erhaltene direkte Vergleich von PBLG mit PBPMLG zeigte, dass beide Alignmentmedien in erster Linie gleiche Ergebnisse liefern und damit auch beide für die Analyse genutzt werden können. Darüber hinaus wurden für einen der Analyten insbesondere in THF als Lösungsmittel Hinweise auf dynamische Prozesse in Lösung entdeckt. Hierbei konnten die thermoresponsiven Eigenschaften von PBPMLG genutzt werden, indem die Dynamik des Analyten bei Temperaturänderung untersucht werden kann. Erste Messungen weisen darauf hin, dass mehrere Konformere nebeneinander in Lösung vorliegen. Dies ist derzeit noch Gegenstand aktueller Forschung.

Wichtig hierbei ist es, zusätzliche RDC-Daten in Form von *long-range* Kopplungen zu generieren, um eine genauere Fitting-Prozedur mit den Modellstrukturen zu erhalten, sodass die Konformationen auch dahingehend zuverlässiger bestimmt werden können.

In einem weiteren Projekt wurden die Relativkonfigurationen verschiedener *trans*-Decaline aufgeklärt. Für den zuerst untersuchten Analyten konnte durch die Verwendung der relativ neuen NMR-Pulssequenz, PSYCHEDELIC^[151, 153], die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten verschiedener Kopplungspaare bestimmt werden und nach der Karplus-Beziehung analysiert werden. Eine Zuordnung der Relativkonfiguration konnte prinzipiell dadurch bereits eindeutig getroffen werden. Durch die zusätzliche RDC-Analyse mit PBPMLG als Alignmentmedium wurde diese bestätigt. Somit konnte gezeigt werden, dass die beiden Methoden komplementär eingesetzt werden können. Die Relativkonfigurationen der übrigen drei Analyten wurden dann durch eine Kombination aus Kopplungskonstanten- und RDC-Analyse erfolgreich aufgeklärt.

So lässt sich abschließend sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich ein neues Alignmentmedium mit mesogenen Seitenketten entwickelt worden ist und bereits in unserem Arbeitskreis zur Strukturaufklärung etabliert werden konnte. Insbesondere die Eigenschaft der Thermoresponsivität ist ein interessantes Feature, welches aber in seiner Funktion noch nicht vollständig verstanden ist. Wenn der Ursprung davon in Zukunft aufgeklärt werden kann, wird dies sicherlich einen weiteren Beitrag zum generellen Verständnis des Orientierungsprozesses von Alignmentmedien leisten und möglicherweise weiter dazu beisteuern, die organische Strukturaufklärung zu verbessern.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemikalien

Alle Ausgangsreagenzien und Chemikalien wurden von den Chemikalienfachhandel (Merck, Sigma-Aldrich, ABCR, VWR und Fisher Scientific) synthesesrein bezogen und wenn nicht erwähnt, ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die wasserfreien Lösungsmittel wurden aus Septenflaschen der Firmen Acros und Sigma Aldrich entnommen. Zur Aufarbeitung der NCAs wurde *n*-Hexan über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet und unter Schutzgas destilliert. Zur Polymerisation wurde trockenes THF verwendet, welches zuvor über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet und zusätzlich entweder durch die *freeze-pump-thraw*-Technik entgast oder für 20 Minuten durch das Durchleiten von N₂-Gas von Sauerstoff befreit wurde.

Laborjournalnummern

Die in Kapitel 6.2 beschriebenen Synthesen werden durch fortlaufende Laborjournalnummern im Format XX-YY-ZZ (X = Person, die den Versuch durchgeführt hat; YY = Anzahl des Journals; ZZ = fortlaufende Nummer) der Versuche zugeordnet. Die explizit zugehörige Laborjournalnummer zum jeweiligen Versuch wird dabei fett gedruckt. Die Versuche, die von Studierenden durchgeführt werden, verwenden folgenden Abkürzungen: DS (Dominic Schirra), DAH (Daniel Huth) und JB (Judith Bruns). Zur Beschreibung der NMR-Proben in Kapitel 6.4.2 wurde das Format XX-ZZ gewählt. Hierbei steht XX für das Kürzel der Person, die die Probe angesetzt hat und ZZ für eine alphabetische oder numerisch fortlaufende Nummerierung.

NMR-Spektroskopie

Zur Überprüfung der Reinheit wurden entsprechende Spektren entweder in der NMR-Routineabteilung an DRX 500, ARX 300 und AC 300 NMR-Spektrometern oder selbst an AV-III 600, AV-III HD 400, AV-III HD 700 NMR-Spektrometern der Firma Bruker gemessen und auf das Signal des Lösungsmittels referenziert [$\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26 / 77.16 \text{ ppm}$, $\delta(\text{DMSO-}d_6) = 2.50 / 39.52 \text{ ppm}$, $\delta(\text{THF-}d_8) = 1.72; 3.58 / 67.2; 25.3 \text{ ppm}$].^[226] Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software Topspin 3.5 der Firma Bruker oder MestReNova 12.0.1 der Firma Mestrelab Research. Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe von 2D-NMR Experimenten (COSY, HSQC und HMBC) getroffen.

IR-Spektroskopie

Die Infrarot (IR) -Spektren wurden am Infrarotspektrometer ALPHA Platinum-ATR der Firma Bruker aufgenommen.

Massenspektrometrie

Zur Bestimmung der Masse wurden ESI-MS-Spektren an einem Impact II Spektrometer der Firma Bruker Daltonik durch die Routineabteilung der TU-Darmstadt aufgenommen.

Die Maldi-Spektren wurden ebenfalls in der Routineabteilung der TU-Darmstadt an einem Autoflex speed TOF/TOF-Spektrometer der Firma Bruker Daltonik gemessen.

CD-Spektroskopie

Die CD-Spektren von PBPMLG und PBPMDG wurden mit einem Spektrometer J-810 ausgestattet mit einer Temperier-Einheit (PTC-423S/15) der Firma JASCO durchgeführt.

Messungen der anderen Polymere erfolgten an einem Spektrometer J-1500 ausgestattet mit einer Temperier-Einheit (PTC-510/517) der Firma JASCO

Drehwerte

Für die Bestimmung der Drehwerte wurde das Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer verwendet. Hierzu wurden Lösungen des Analyten von 1 mg/mL angesetzt und in 10 mm Küvetten vermessen.

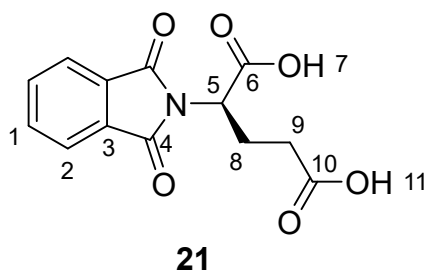
Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Bestimmung der Molekulargewichte der Polymere erfolgte mittels GPC. Zur Chromatographie wurden eine Vorsäule und drei Hauptsäulen (10^3 Å, 10^5 Å, 10^7 Å) in einem Ofen bei 25°C verwendet. GPC-Messungen wurden mit einer HPLC-Pumpe der Firma Jasco, einem UV975-Detektor (Jasco, 258 nm oder 262 nm) und einem RI 2031 plus-Detektor (Jasco) bei einem Fluss von 0.25 mL/min durchgeführt. Die zu vermessenden Proben wurden mit einer Konzentration von 0.25 mg/mL in Chloroform mit 0.1 % w/w Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) angesetzt und mit 0.1 ‰ Toluol als internen Standard versetzt. Die Probenlösungen wurden jeweils vor der Messung 24 Stunden gerührt und über einen 0.2 µm PTFE-Einmalfilter filtriert und 75 µL davon injiziert. Als Eluent wurde Chloroform mit 0.1 % w/w TBAB verwendet. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte gegen Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG.

6.2. Synthese von PBPMG und dessen Zwischenstufen

Die Synthese der Verbindungen in Kapitel 6.2.1-6.2.6 wurden im Rahmen der Veröffentlichung^[216] in den zusätzlichen Daten (siehe Kapitel 7.1) beschrieben.

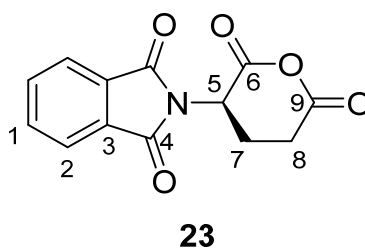
6.2.1. Synthese von *N*-Phthaloyl-D-glutaminsäure 21



D-Variante: SJ-03-09, JB-01-02

L-Variante: SJ-03-35, DAH-01-02, DS-01-02

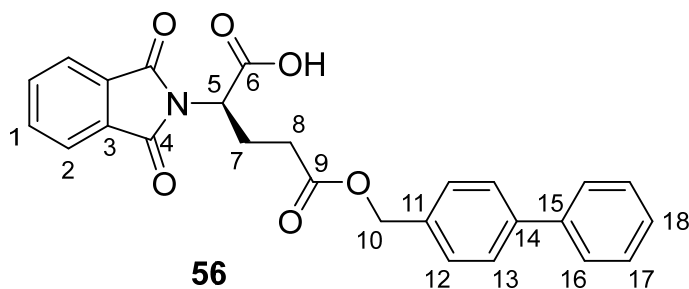
6.2.2. Synthese von *N*-Phthaloyl-D-glutaminsäureanhydrid 23



D-Variante: SJ-03-10, JB-01-04

L-Variante: SJ-03-36, DAH-01-04, DAH-01-11, DS-01-04

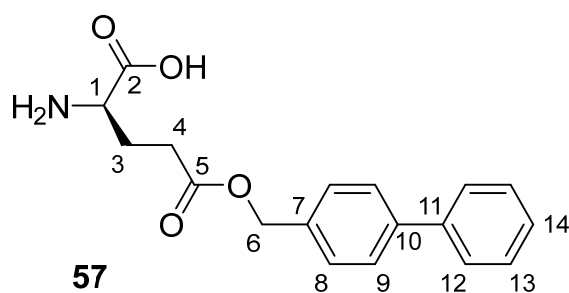
6.2.3. Synthese von *N*-Phthaloyl-D-Glutaminsäure- γ -*p*-biphenylmethyl-ester 56



D-Variante: SJ-03-11

L-Variante: SJ-03-01, SJ-03-05, SJ-03-15, SJ-03-37

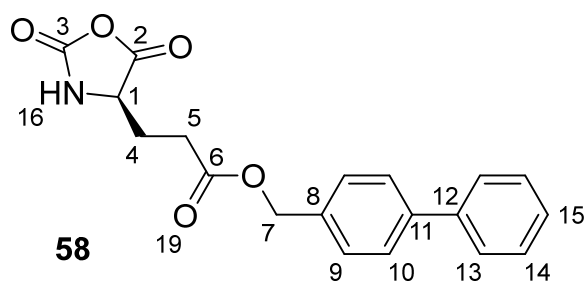
6.2.4. Synthese von D-Glutaminsäure- γ -*p*-biphenylmethyl-ester 57



D-Variante: SJ-03-12

L-Variante: SJ-03-02, SJ-03-06, SJ-03-16, SJ-03-38

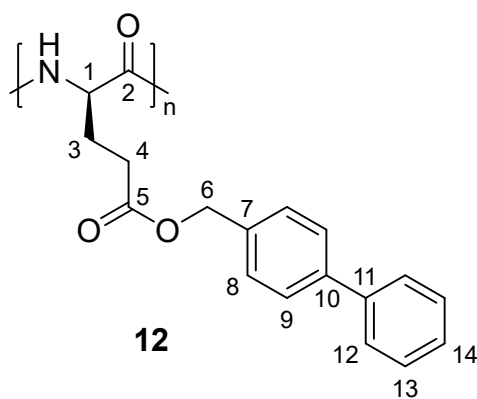
6.2.5. Synthese von D-Glutaminsäure- γ -*p*-biphenylmethyl-ester-*N*-carboxyanhydrid 58



D-Variante: SJ-03-13, SJ-03-26

L-Variante: SJ-03-03, SJ-03-07, SJ-03-17, SJ-03-24, SJ-03-39, SJ-03-41

6.2.6. Synthese von Poly-D-Glutaminsäure- γ -*p*-biphenylmethyl-ester 12

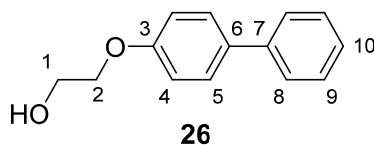


D-Variante: SJ-03-14, SJ-03-27, SJ-03-28

L-Variante: SJ-03-04, SJ-03-08, SJ-03-19, SJ-03-25, SJ-03-40, SJ-03-42, SJ-03-43, DS-43

6.3. Synthese von Polyglutamaten mit Biphenylalkoxy-Einheiten als Seitenkettenmodifikation

6.3.1. Synthese von 2-(4'-Phenylphenoxy)ethanol **26**



In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[227] werden 10.0 g (57 mmol, 1 Äq.) 4-Phenylphenol in einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und in 80 mL Ethanol gelöst. Zu der gelben Lösung werden 7.5 g (114 mmol, 2 Äq.) Kaliumhydroxid in 80 mL dest. Wasser gegeben. Nach 20 minütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 4.24 mL (62.7 mmol, 1.1 Äq.) 2-Chlorethanol **24** vorsichtig hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 80°C über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus, welcher filtriert und dreimal mit 100 mL dest. Wasser gewaschen wird. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird eine Ausbeute von 9.34 g (43 mmol, 76 %) eines weißen, kristallinen Feststoffs erhalten.

DS-01-1, DS-01-08, JB-01-1, DAH-01-3

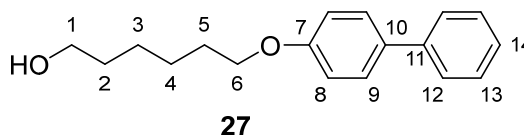
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 3.98-4.00 (m, 2H₁), 4.12-4.14 (m, 2H₂), 6.99-7.02 (m, 2H₄), 7.30-7.34 (m, 1H₁₀), 7.41-7.45 (m, 2H₉), 7.52-7.57 (m, 4H_{5/8}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 61.6 (C1), 69.5 (C2), 115.0 (C4), 126.9 (C8/10), 128.3 (C5), 128.9 (C9), 134.4 (C6), 140.8 (C7), 158.3 (C3) ppm.

IR (ATR): ν = 3291, 3035, 2932, 2874, 1603, 1253, 1052, 834, 764, 688 cm⁻¹.

ESI-MS: 215.11[M+H], 237.09 [M+Na] m/z.

6.3.2. Synthese von 6-(4'-Phenylphenoxy)hexanol **27**



In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[227] werden 10.0 g (57 mmol, 1 Äq.) 4-Phenylphenol in einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und in 80 mL Ethanol gelöst. Zu der gelben Lösung werden 7.5 g (114 mmol, 2 Äq.) Kaliumhydroxid in 80 mL dest. Wasser gegeben. Nach 20 minütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 8.66 mL (62.7 mmol, 1.1 Äq.) 2-

Chlorhexanol **25** vorsichtig hinzugeben und die Reaktionslösung bei 80°C über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus, welcher filtriert und dreimal mit 100 mL dest. Wasser gewaschen wird. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird eine Ausbeute von 9.79 g (36 mmol, 64 %) eines weißen, kristallinen Feststoffs erhalten.

DS-01-3, JB-01-3, DAH-01-1

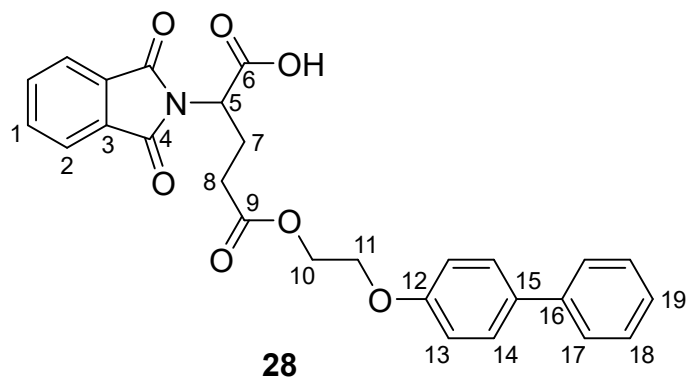
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 1.44-1.57 (m, 4H_{3/4}), 1.63 (psd.-p, J = 6.6 Hz, 2H₂), 1.84 (psd-p, J = 6.6 Hz, 2H₅), 3.68 (t, J = 6.6 Hz, 2H₁), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H₆), 6.97-7.00 (m, 2H₈), 7.30-7.33 (m, 1H₁₄), 7.41-7.45 (m, 2H₁₃), 7.52-7.58 (m, 4H_{9/12}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 25.7 (C3), 26.0 (C4), 29.4 (C5), 32.8 (C2), 63.0 (C1), 68.1 (C6), 114.9 (C8), 126.1 (C12), 126.8 (C14), 128.2 (C9), 128.8 (C13), 133.7 (C10), 141.0 (C11), 158.8 (C7) ppm.

IR (ATR): ν = 3316, 2938, 2862, 1606, 1520, 1251, 1005, 836, 763 cm⁻¹.

ESI-MS: 271.17 [M+H], 293.16 [M+Na] m/z.

6.3.3. Synthese des geschützten Esters **28**



In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[228] werden 5.48 g (25.6 mmol, 1 Äq.) 2-(4'-Phenylphenoxy)ethanol **26** und 6.63 g (25.6 mmol, 1 Äq.) *N*-Phthaloyl-L-glutaminsäureanhydrid **23** in einem ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben mit aufgesetzten Rückflusskühler unter Argon Schutzatmosphäre vorgelegt und mit 100 mL abs. Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erhitzt und über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus, welcher filtriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Rekristallisation erfolgt aus einem Gemisch aus Ethylacetat und Petrolether. Ein weißer, kristalliner Feststoff wird in einer Ausbeute von 5.53 g (11.8 mmol, 46 %) erhalten.

DS-01-5, **DS-01-10**, DAH-01-7, DAH-01-12

$[\alpha]_{589}^{20} = -26.5^\circ \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (DMSO)

Entsprechendes D-Enantiomer: JB-01-7 (Ausbeute: 85 %)

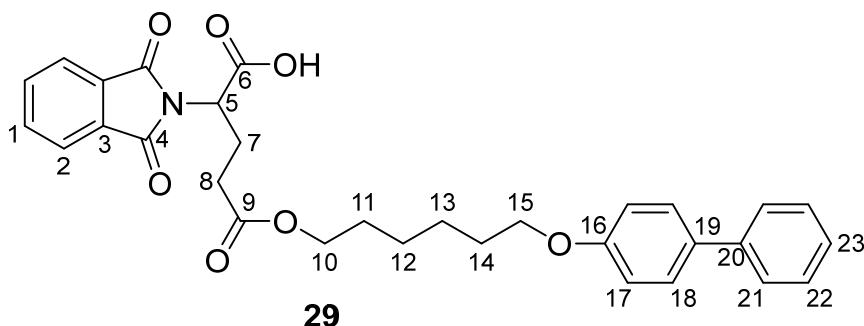
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.30-2.49 (m, 4H_{7/8}), 4.19 (t, J = 4.6 Hz, 2H₁₁), 4.30 (psd.q, J = 4.2 Hz, 2H₁₀), 4.80 – 4.87 (m, 1H₅), 6.98 - 7.06 (m, 2H₁₃), 7.29 – 7.35 (m, 1H₁₉), 7.42-7.46 (m, 2H₁₈), 7.58-7.63 (m, 4H_{14/17}), 7.84 – 7.93 (m, 4H_{1/2}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 23.7 (C7), 30.30 (C8), 51.0 (C5), 62.5 (C10), 65.73 (C11), 114.9 (C13), 123.3 (C2), 126.1 (C17), 126.7 (C19), 127.7 (C14), 128.8 (C18), 131.3 (C3), 132.8 (C15), 134.7 (C1), 139.7 (C16), 157.8 (C12), 167.4 (C4), 170.1 (C6), 172.2 (C9) ppm.

IR (ATR): ν = 3255, 2958, 2929, 2873, 1733, 1694, 1165, 764, 717, 695 cm^{-1} .

ESI-MS: 474.16 $[\text{M}+\text{H}]$, 969.3 $[2\text{M}+\text{Na}]$ m/z .

6.3.4. Synthese des geschützten Esters 29



In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[228] werden 9.79 g (36.2 mmol, 1 Äq.) 2-(4'-Phenylphenoxy)hexanol **27** und 9.39 g (36.2 mmol, 1 Äq.) *N*-Phthaloyl-L-glutaminsäureanhydrid **23** in einem ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben mit aufgesetzten Rückflusskühler unter Argon Schutzatmosphäre vorgelegt und mit 100 mL abs. Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C erhitzt und über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus, welcher filtriert, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Rekristallisation erfolgt aus einem Gemisch aus Ethylacetat und Petrolether. Ein weißer, kristalliner Feststoff wird in einer Ausbeute von 18.89 g (36.0 mmol, 99 %) erhalten.

DS-01-6, DAH-01-5

$[\alpha]_{589}^{20} = -32.1^\circ \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (DMSO)

Entsprechendes D-Enantiomer: JB-01-5 (Ausbeute: 59 %)

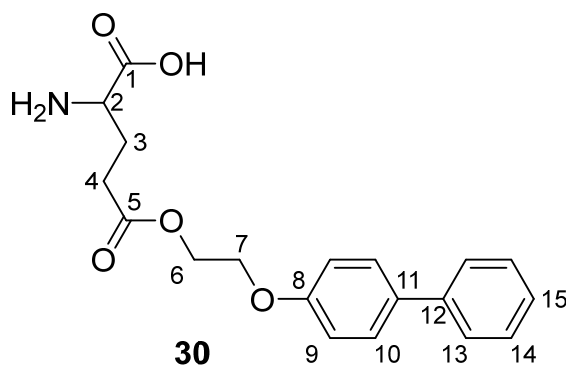
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.38-1.53 (m, $4\text{H}_{12/13}$), 1.59-1.66 (m, 2H_{11}), 1.77-1.86 (m, 2H_{14}), 2.36-2.67 (m, $4\text{H}_{7/8}$), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 2H_{15}), 4.04 (ddt, J = 10.9, 6.5, 4.1 Hz, 2H_{10}), 5.00 (dd, J = 10.2, 5.1 Hz, 1H_5), 6.94-6.99 (m, 2H_{17}), 7.28-7.31 (m, 2H_{23}), 7.40-7.43 (m, 2H_{22}), 7.51-7.57 (m, $4\text{H}_{18/21}$), 7.70-7.74 (m, 2H_2), 7.84-7.91 (m, 2H_1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 24.2 (C7), 25.8 (C12,13), 28.6 (C14), 29.3 (C11), 31.0 (C8), 51.1 (C5), 64.9 (C10), 68.0 (C15), 114.9 (C17), 123.8 (C2), 126.8 (C21), 126.7 (C23), 128.2 (C18), 128.8 (C22), 131.8 (C3), 133.37 (C19), 134.4 (C1), 141.0 (C20), 158.8 (C16), 167.5 (C4), 172.4 (C6), 174.1 (C9) ppm.

IR (ATR): ν = 3242, 2923, 2861, 1756, 1729, 1699, 1606, 1396, 1164, 831, 759, 725, 530 cm^{-1} .

ESI-MS: 530.23 $[\text{M}+\text{H}]$, 552.21 $[\text{M}+\text{Na}]$, 1059.45 $[2\text{M}+\text{H}]$ m/z.

6.3.5. Synthese des Esters 30



In Anlehnung an ein Literaturvorschrift^[228] wird in einem 500 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr mit Calciumchlorid 25.86 g (52.5 mmol, 1 Äq.) des geschützten L-Glutaminsäureesters **28**, 17.03 g (157.5 mmol, 3 Äq.) Phenylhydrazin und 9.73 g (52.5 mmol, 1 Äq.) Tributylamin vorgelegt und mit 150 mL abs. Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden zum Sieden erhitzt, anschließend werden 150 mL 2-Butanon hinzugegeben und weitere 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 4.5 mL Essigsäure hinzugefügt und der resultierende, kristalline Feststoff abfiltriert und mit 2-Butanon gewaschen. Es wird eine Ausbeute von 8.13 g (24.0 mmol,

45 %) erhalten. Das Produkt enthielt noch geringe Verunreinigungen, wurde aber im nächsten Schritt weiter eingesetzt.

DS-01-14, DAH-01-10, DAH-01-13

$[\alpha]_{589}^{20} = 11.6^\circ \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (DMSO/HCl)

Entsprechendes D-Enantiomer: JB-01-9 (Ausbeute: 48 %)

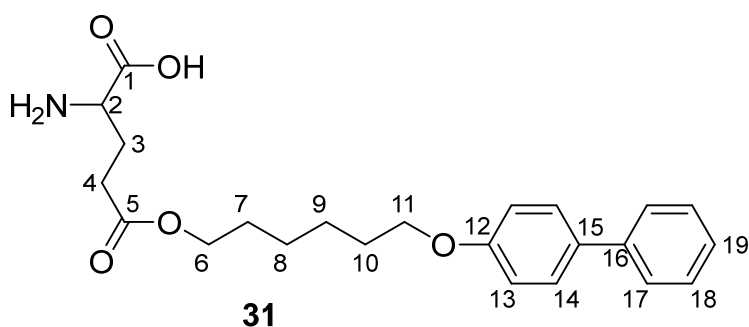
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ + DCl, 300 K): δ = 2.04-2.16 (m, 2H₄), 2.47-2.55 (m, 1H_{3a}), 2.60-2.66 (m, 1H_{3b}), 3.93 (psd.-t, J = 6.6 Hz, 1H₂), 4.20 (dd, J = 3.4, 5.6, 2H₇), 4.36 (dd, J = 3.3, 5.9 Hz, 2H₆), 7.00-7.03 (m, 2H₉), 7.26-7.29 (m, 1H₁₅), 7.38-7.41 (m, 2H₁₄), 7.55-7.59 (m, 4H_{10/13}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ + DCl, 300 K): δ = 25.29 (C3), 29.61 (C4), 51.28 (C2), 63.15 (C6), 66.19 (C7), 115.39 (C9), 126.50 (C13), 127.14 (C15), 128.14 (C10), 129.24 (C14), 133.22 (C11), 140.02 (C12), 158.10 (C8), 170.47 (C1), 172.12 (C5) ppm.

IR (ATR): ν = 3033, 2950, 2869, 1731, 1579, 1522, 1175, 827, 759, 690 cm^{-1} .

ESI-MS: 344.16 [M+H], 687.30 [2M+H] m/z.

6.3.6. Synthese des Esters 31



In Anlehnung an ein Literaturvorschrift^[228] wird in einem 500 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr mit Calciumchlorid 18.86 g (35.7 mmol, 1 Äq.) des geschützten L-Glutaminsäureesters **29**, 11.57 g (107 mmol, 3 Äq.) Phenylhydrazin und 6.74 g (35.7 mmol, 1 Äq.) Tributylamin vorgelegt und mit 100 mL abs. Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wird für zwei Stunden zum Sieden erhitzt, anschließend werden 100 mL 2-Butanon hinzugegeben und weitere 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 3 mL Essigsäure hinzugefügt und der resultierende, kristalline Feststoff

abfiltriert und mit 2-Butanon gewaschen. Es wird eine Ausbeute von 9.22 g (23 mmol, 64.7 %) erhalten.

DS-01-7, DAH-01-6

$[\alpha]_{589}^{20} = 13.2^\circ \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (DMSO/HCl)

Entsprechendes D-Enantiomer: JB-01-6 (Ausbeute: 82 %)

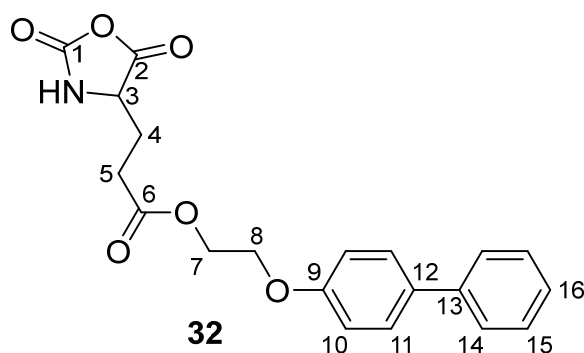
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ + DCl, 300 K): δ = 1.32-1.46 (m, 4H_{8/9}), 1.59 (p, J = 6.8 Hz, 2H₁₀), 1.71 (p, J = 6.7 Hz, 2H₇), 2.06-2.14 (m, 2H₄), 2.46-2.64 (m, 2H₃), 3.91-4.04 (m, 5H_{2/6/11}), 6.98-6.99 (m, 2H₁₃), 7.29 (t, J = 7.4 Hz, 1H₁₉), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 2H₁₈), 7.55-7.60 (m, 4H_{14/17}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz $\text{DMSO-}d_6$ + DCl, 300 K): δ = 25.16 (C3), 25.26 (C8,9), 28.16 (C7), 28.70 (C10), 29.45 (C4), 51.13 (C2), 64.23 (C6), 67.58 (C11), 115.01 (C13), 126.22 (C17), 126.78 (C19), 127.83 (C14), 128.97 (C18), 132.51 (C15), 139.95 (C16), 158.48 (C12), 170.35 (C1), 171.89 (C5) ppm.

IR (ATR): ν = 3031, 2937, 2858, 1724, 1580, 1520, 1176, 829, 759, 690, 538 cm^{-1} .

ESI-MS: 400.22 [M+H], 799.43 [2M+H] m/z.

6.3.7. Synthese des NCAs 32



4.5 g (13.1 mmol, 1 Äq) des L-Glutaminsäureesters **30** werden in einem ausgeheizten Schlenk Kolben in 100 mL trockenem THF vorgelegt und mittels Spritze 9.0 mL (15.8 mmol, 1.5 Äq) 20%ige Phosgen-Lösung **5** in Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei 40°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0°C wird das Reaktionsgemisch in 400 mL frisch destilliertes trockenes *n*-Hexan überkanüliert, sodass sich ein

weißer Niederschlag bildet, welcher inert filtriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird erneut in 70 mL trockenem THF gelöst und mit 240 mL *n*-Hexan per Spritzenpumpe überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur auskristallisiert. Die Kristalle werden inert filtriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 3.05 g (8.25 mmol, 63 %) des *N*-Carboxyanhydrids **32** erhalten.

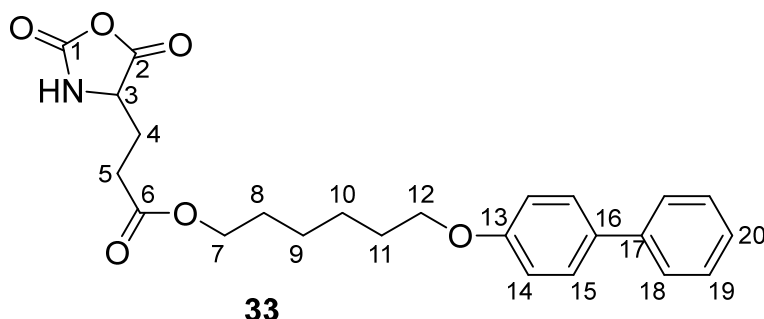
DS-01-15, DAH-01-14

Entsprechendes D-Enantiomer: JB-01-12 (Ausbeute: vollständiger Umsatz)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 1.97-2.06 (m, 1H_{4a}), 2.12-2.21 (m, 1H_{4b}), 2.50-2.55 (m, 2H₅), 4.20-4.23 (m, 2H₈), 4.38-4.45 (m, 3H_{3,7}), 6.76-7.00 (m, 2H₁₀), 7.22-7.26 (m, 1H₁₆), 7.34-7.38 (m, 2H₁₅), 7.53-7.57 (m, 4H_{11,14}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 27.8 (C4), 29.6 (C5), 57.1 (C3), 63.6 (C7), 66.6 (C8), 115.4 (C10), 127.1 (C14), 127.2 (C16), 128.5 (C11), 129.2 (C15), 134.7 (C12), 141.4 (C13), 152.4 (C1), 159.1 (C9), 171.2 (C2), 172.3 (C6) ppm.

6.3.8. Synthese des NCAs **33**



9.2 g (23.0 mmol, 1 Äq) des L-Glutaminsäureesters **31** werden in einem ausgeheizten Schlenkcolben in 180 mL trockenem THF vorgelegt und mittels Spritze 15.0 mL (26.3 mmol, 1.15 Äq) 20%ige Phosgen-Lösung **5** in Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei 40°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0°C wird das Reaktionsgemisch in 500 mL frisch destilliertes trockenes *n*-Hexan überkanüliert, sodass sich ein weißer Niederschlag bildet, welcher inert filtriert und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird erneut in 200 mL trockenem THF gelöst und mit 240 mL *n*-Hexan per Spritzenpumpe überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur auskristallisiert. Die Kristalle werden inert filtriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 5.38 g (12.65 mmol, 55 %) des *N*-Carboxyanhydrids **33** erhalten.

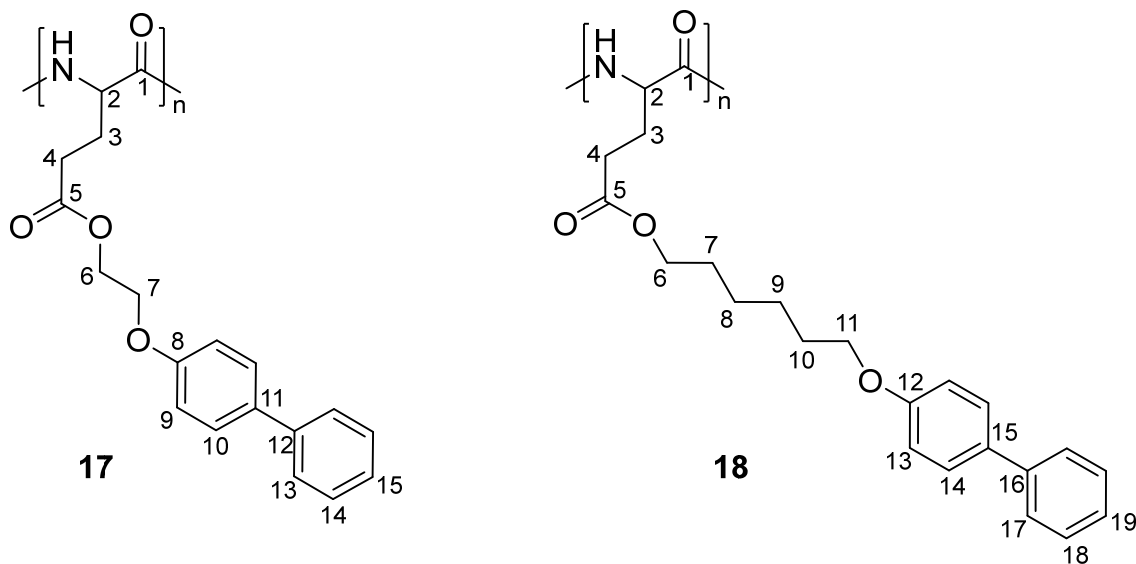
DS-01-09, DAH-01-08

Entsprechendes D-Enantiomer: JB-01-08 (Ausbeute: 64 %)

^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 1.40-1.56 (m, 4H_{9,10}), 1.63-1.70 (m, 2H₇), 1.76-1.83 (m, 2H₁₂), 1.94-2.03 (m, 1H_{4a}), 2.09-2.17 (m, 1H_{4b}), 2.44-2.48 (m, 2H₅), 3.99 (t, J = 6.38 Hz, 2H₈), 4.08 (t, J = 6.62 Hz, 2H₁₁), 4.36-4.40 (m, 1H₃), 6.93-6.97 (m, 2H₁₄), 7.20-7.24 (m, 1H₂₀), 7.33-7.37 (m, 2H₁₉), 7.49-7.55 (m, 4H_{15,18}) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 26.5 (C_{9,10}), 27.8 (C₄), 29.4 (C₈), 29.7 (C₁₁), 30.0 (C₅), 57.2 (C₃), 65.0 (C₇), 68.3 (C₁₂), 115.3 (C₁₄), 127.0 (C_{18,20}), 128.4 (C₁₅), 129.2 (C₁₉), 134.1 (C₁₆), 141.6 (C₁₇), 152.4 (C₁), 159.7 (C₁₃), 171.2 (C₂), 172.2 (C₆) ppm.

6.3.9. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von 17 und 18



Unter Argonatmosphäre in der Glovebox werden ein Äquivalent des entsprechenden D- oder L-konfigurierten NCAs **32** oder **33** in entgastem abs. THF (20 mL/g für **32** und 60 mL/g für **33**) gelöst. Über eine Hamiltonspritze werden 0.04 Äquivalente abs. Triethylamin hinzugegeben und die Reaktionslösung für 5-7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts wurde die Lösung mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingeeengt und in 0.1 %-iger methanolischer HCl-Lösung gefällt. Das ausgefallene Polymer wird filtriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird das Polymer erneut in THF gelöst, in Methanol gefällt, filtriert und getrocknet.

Zuordnung für **17** (JB-01-13):

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 + TFA- d_1 , 300 K): δ = 2.00 (1H_{3a}), 2.16 (1H_{3b}), 2.52 (2H₄), 4.13 (2H₇), 4.39 (2H₆), 4.64 (1H₂), 6.89 (2H₉), 7.27 (1H₁₅), 7.36 (2H₁₄), 7.46 (4H_{10/13}) ppm. Alle Signale zeigen die polymertypischen Signalverbreiterungen.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 + TFA- d_1 , 300 K): δ = 27.14 (C3), 30.10 (C4), 53.47 (C2), 64.50 (C6), 66.21 (C7), 115.4 (C9), 126.9 (C13), 127.2 (C15), 128.5 (C10), 129.0 (C14), 135.4 (C11), 140.6 (C12), 157.5 (C8), 173.2 (C1), 175.5 (C5) ppm.

Zuordnung für **18** (DAH-01-09):

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 + TFA- d_1 , 300 K): δ = 1.38 (2H₈), 1.45 (2H₉), 1.64 (2H₇), 1.78 (2H₁₀), 2.00 (1H_{3a}), 2.15 (1H_{3b}), 2.51 (2H₄), 4.04 (2H₁₁), 4.10 (2H₆), 4.62 (1H₂), 6.97 (2H₁₃), 7.29 (1H₁₉), 7.39 (2H₁₈), 7.51 (4H_{14/17}) ppm. Alle Signale zeigen die polymertypischen Signalverbreiterungen.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 + TFA- d_1 , 300 K): δ = 25.50 (C8), 25.64 (C9), 27.19 (C3), 28.18 (C7), 28.99 (C10), 30.22 (C4), 53.47 (C2), 66.76 (C6), 69.23 (C11), 115.6 (C13), 126.9 (C17), 127.1 (C19), 128.4 (C14), 128.9 (C18), 135.0 (C15), 140.8 (C16), 157.7 (C12), 173.3 (C1), 176.0 (C5) ppm.

Tabelle 6-1 - Übersicht der durchgeführten Polymerisationen

Polymer	Versuchsnummer	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]	M _w [g/mol]	PDI	LLC-Phase In CDCl_3
D-17	JB-01-13	1.23	62	$1.51 \cdot 10^6$	3.26	Ja
D-18	JB-01-15	0.70	34	$3.26 \cdot 10^5$	2.28	Ja
L-17	DAH-01-15	0.75	35	$7.54 \cdot 10^3$	1.25	Nein
L-17	DS-01-16	0.56	21	ca. $5 \cdot 10^3$ (a)	n.b.	Teilweise ^(b)
L-18	DAH-01-09	2.54	77	$2.0 \cdot 10^5$	2.38	Ja
L-18	DS-01-17	0.04	2	ca. $7 \cdot 10^3$ (a)	n.b.	Nein
L-17	SJ-03-45	1.26	41	$2.1 \cdot 10^4$	1.74	Nein

(b) Mit MALDI-TOF bestimmt. Hierbei ist nicht bestätigt, ob die gesamte Substanz ionisiert werden konnte.

(c) Doppelbrechung kann beobachtet werden, jedoch ist ein großes isotropes Restsignal des CDCl_3 in den ^2H -NMR Spektren zu sehen.

6.4. NMR-Spektroskopie: Probenpräparation

6.4.1. Allgemeine Präparation anisotroper NMR-Proben

Chloroform- d_1 und THF- d_8 wurden in 0.75 mL Ampullen von Sigma-Aldrich gekauft und ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt. (-)-IPC wurde von Sigma-Aldrich gekauft und ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt. (+)-IPC wurde von Sigma-Aldrich gekauft, aber aufgrund einer gelblichen Verfärbung sublimiert und als farblose Kristalle eingesetzt.

Zur Präparation der anisotropen Proben wurde Polymer, Lösungsmittel und Analyt direkt in ein 5 mm NMR-Röhrchen eingewogen. Zur Referenzierung sowie zur Generierung eines isotropen Locksignals wurde eine Referenz-Kapillare zu den Proben hinzugefügt. Hierzu wurden als Referenzen Aceton- d_6 , Chloroform- d_1 und Tetrachloretan- d_2 in ein Schmelzpunktröhrchen gefüllt, abschmolzen und als Kapillare verwendet. Die NMR-Röhrchen wurden anschließend unter Normalatmosphäre durch eine Sauerstoffflamme abgeschmolzen um eine Veränderung der Konzentration durch Verdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden. Die anisotropen Proben wurden anschließend zur Homogenisierung mit einer Rotanta 460 Zentrifuge der Firma Hettich hin und her zentrifugiert (max. 1000 rpm). Homogenität wurde einerseits durch eine gleichmäßige Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern und andererseits durch ^2H -NMR-Images vor und nach jeder Messung überprüft.

6.4.2. Zusammenfassung der hergestellten anisotropen NMR-Proben

Im den folgenden Tabellen wird eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit präparierten NMR-Proben gegeben.

Proben zur Charakterisierung und Untersuchung der Analytenkomptabilität von Polymer PBPLMG und PBPLMDG

Die Probenzusammensetzungen der meisten hierzu angefertigten Proben sind in den zusätzlichen Informationen der Veröffentlichung von Kapitel 4.1 zu finden. Der Verweis hierzu kann in Abschnitt 7.1 gefunden werden.

Die folgenden Proben wurden zusätzlich angesetzt:

Tabelle 6-2 – Anisotrope Proben von PBPLMG mit verschiedenen Analyten zur Bestimmung der Analytenkomptabilität.

	SJ-2K	SJ-2Z	SJ-2S	SJ-2X	SJ-2W
Polymer	DS-43 ^(c)	DS-43	DS-43	DS-43	DS-43
m(Polymer) [mg]	76.3	75.7	70.2	93.9	94.0
Lösungsmittel	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3	THF- d_8	THF- d_8

m(Lösungsmittel) [mg]	605.2	602.9	613.1	456.7	450.3
Analyt	(-)-10,2-Camphersultam	(+)- β -Pinen	(+)-Campher	(+)-Campher	(-)-Campher
m(Analyt) [mg]	27.2	24.9	16.7	20.6	20.1
W(Polymer) ^(a) [% w/w]	11.2	11.2	10.3	17.0	17.3
W(Analyt) ^(b) [% w/w]	3.8	3.5	2.4	3.6	3.6
Kapillare	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	TCE-d ₂	TCE-d ₂

(a) $W(\text{Polymer}) = m(\text{Polymer})/[m(\text{Polymer})+m(\text{Lösungsmittel})]^{-1}$
(b) $W(\text{Analyt}) = m(\text{Analyt})/[m(\text{Analyt})+m(\text{Polymer})+m(\text{Lösungsmittel})]^{-1}$
(c) PBPLMG von D. Schirra zur hergestellt (DS-43): $M_w = 1.15 \cdot 10^6$ g/mol, $M_n = 1.92 \cdot 10^5$ g/mol, PDI = 6.0

Proben mit Polymeren mit Spacer-Einheiten

Tabelle 6-3 – Anisotrope NMR-Proben der Polymere mit Ethoxy-Spacer-Einheit

	SJ-3A	SJ-3B	SJ-3F ^(d)
Polymer	JB-01-13	JB-01-13	JB-01-13
m(Polymer) [mg]	73.2	72.5	70.6
Lösungsmittel	CDCl ₃	CDCl ₃	THF-d ₈
m(Lösungsmittel) [mg]	635.4	624.9	396.4
Analyt	(-)-IPC	(+)-IPC	(-)-IPC
m(Analyt) [mg]	23.9	22.2	21.5
W(Polymer) ^(a) [% w/w]	10.3	10.4	15.1
W(Analyt) ^(b) [% w/w]	3.3	3.1	4.4
Kapillare	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	TCE-d ₂

(d) Probe war nicht anisotrop.

Tabelle 6-4 - Anisotrope NMR-Proben der Polymere mit Hexoyl-Spacer-Einheit in CDCl₃.

	SJ-2B	SJ-2T	SJ-2U	SJ-2C
Polymer	DAH-01-09 (L-Polymer)	DAH-01-09	JB-01-15 (D-Polymer)	JB-01-15
m(Polymer) [mg]	93.0	93.6	89.0	92.9
Lösungsmittel	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
m(Lösungsmittel) [mg]	596.3	596.9	587.7	596.1
Analyt	(+)-IPC	(-)-IPC	(+)-IPC	(-)-IPC
m(Analyt) [mg]	25.9	27.9	24.1	25.0
W(Polymer) ^(a) [% w/w]	13.5	13.6	13.2	13.5
W(Analyt) ^(b) [% w/w]	3.6	3.9	3.4	3.5

Kapillare	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆
-----------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Tabelle 6-5 - Anisotrope NMR-Proben der Polymere mit Hexoyl-Spacer-Einheit in THF-d₈.

	SJ-3I	SJ-3H
Polymer	DAH-01-09 (L-Polymer)	DAH-01-09
m(Polymer) [mg]	134.0	133.5
Lösungsmittel	THF-d ₈	THF-d ₈
m(Lösungsmittel) [mg]	412.1	403.1
Analyt	(-)-IPC	(-)-IPC
m(Analyt) [mg]	20.3	22.7
W(Polymer) ^(a) [% w/w]	24.5	24.9
W(Analyt) ^(b) [% w/w]	3.6	4.1
Kapillare	TCE-d ₂	TCE-d ₂

Proben mit deuterierten Polymeren von D. Schirra

Die Charakterisierung und die Zusammensetzung der anisotropen Proben wurden der Masterarbeit von D. Schirra entnommen.^[217] Die detaillierten Informationen können dieser entnommen werden.

Tabelle 6-6 – Übersicht über die Molekulargewichte der hergestellten deuterierten Polymere von D. Schirra

Polymer	[M]/[I]	M _w [g/mol]	PDI
40	20	2.3·10 ⁶	15.3
40	20	7.1·10 ⁵	10.4
39	10	keine Information verfügbar	-
38 (vor polymeranaloger Umsetzung)	20	9.3·10 ⁵	15.2

Tabelle 6-7 – Probenzusammensetzung der LLC-Phasen der deuterierten Polymere von D. Schirra

Polymer	Probe	Lösungsmittel	Kapillare	W(Polymer) ^(a) [% w/w]
38	DS-P21	THF-d ₈	TCE-d ₂	20
40	DS-P08	CDCl ₃	Aceton-d ₆	11

40	DS-P09	THF-d ₈	TCE-d ₂	20
40	DS-P11	THF	-	28
40	DS-P19	THF-d ₈	TCE-d ₂	28
40	DS-P14	THF	-	35
40	DS-P18	THF	-	28
40	DS-P20	THF	-	20
39	DS-P15	THF	-	20

Proben zu Strukturaufklärung der Thioalix[4]aren-Derivate von M. Tichotová

Die Zusammensetzung der anisotropen Proben wurden dem Forschungsbericht von M. Tichotová entnommen.^[222]

Tabelle 6-8 – Zusammensetzung der anisotropen Proben der Thioalix[4]arene

Probe	m(PBPMLG ^(a)) [mg]	Analyt	m(Analyt)	Lösungsmittel	m(Lösungsmittel) [mg]
MTTL358AA	79.5	46	14.7	CDCl ₃	896.4
MTTL358AA_THF	95.9	46	14.7	THF-d ₈	455.9
MTTL410A	95.1	47	12.0	THF-d ₈	451.7
MTTL410A_CDCI3	82.9	47	12.5	CDCl ₃	505.9
m(PBLG) [mg]					
MTTL410_PBLG	ca. 80	47	12.9	THF-d ₈	511.4

(a) PBPMLG von D. Schirra zur hergestellt (DS-43): $M_w = 1.15 \cdot 10^6$ g/mol, $M_n = 1.92 \cdot 10^5$ g/mol, PDI = 6.0

Proben zur Strukturaufklärung der Decalin-Derivate

Tabelle 6-9 – Zusammensetzung der isotropen Proben der Decalin-Derivate

	SJ-K-A	SJ-K-B	SJ-K-C	SJ-K-F
Lösungsmittel	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
m(Lösungsmittel) [mg]	791.5	823.2	883.7	612.6
Analyt	50	51	54	55
m(Analyt) [mg]	6.1	5.4	2.9	2.0
W(Analyt) ^(e) [% w/w]	0.8	0.7	0.3	0.3

$$(b) \ W(\text{Analyt}) = m(\text{Analyt})/[m(\text{Analyt})+m(\text{Lösungsmittel})]^{-1}$$

Tabelle 6-10 – – Zusammensetzung der anisotropen Proben der der Decalin-Derivate

	SJ-K-I	SJ-K-E	SJ-K-G	SJ-K-H
Polymer	SJ-03-42 (PBPMLG)	SJ-03-42	SJ-03-42	SJ-03-42
m(Polymer) [mg]	78.5	80.5	77.9	79.6
Lösungsmittel	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
m(Lösungsmittel) [mg]	568.5	546.5	550.0	556.5
Analyt	50	51	54	55
m(Analyt) [mg]	35.1	8.5	20	10
W(Polymer) ^(a) [% w/w]	12.1	12.8	12.4	12.5
W(Analyt) ^(b) [% w/w]	5.2	1.3	3.1	1.6
Kapillare	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆	Aceton-d ₆

6.5. NMR- Spektroskopie: Zusammenfassungen der RDC-Daten

6.5.1. Allgemeines zur Analyse der RDC-Daten

Die Zuordnung der Verbindungen sowie die Strukturmodelle (Strukturkoordinaten) wurden im Fall von IPC, Campher, Camphersultam, β -Pinen und Strychnin der Literatur entnommen.^[122, 229]

Die Zuordnung, die Strukturkoordinaten sowie die RDCs der Thiocalixarene wurden in der Projektarbeit von M. Tichotova zusammengefasst.^[222]

Die Zuordnung der Decaline wurde durch Analyse der ^1H -, ^{13}C -, COSY-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren bei 300 K durchgeführt. Die Strukturkoordinaten der Verbindungen wurden einerseits durch MM2-Energieminimierung von Chem3D sowie im Fall von Verbindung **50** durch DFT-Rechnungen erhalten und können den zusätzlichen Daten auf der beiliegenden CD (Druckversion der Arbeit) oder in den zusätzlichen Informationen (elektronische Version) entnommen werden.

NMR-Experimente

Sofern nicht anders Vermerkt wurden die Spektren in isotroper sowie anisotroper Lösung an einem Bruker Advance III HD Spektrometer mit 700 MHz Protonen-Resonanzfrequenz, ausgestattet mit einem 5 mm QCI ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$, $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^{31}\text{P}$) Cryo-Probenkopf mit z-Gradient aufgenommen.

Die CLIP-HSQC-Spektren^[154] wurden mit 8 k Punkten in der direkten Dimension und 256 Datenpunkten in der indirekten Dimension aufgenommen (NS = 4, DS = 16 oder 32). Zur Prozessierung wurden die Daten durch *zero filling* mit 16 k Punkten in F2- und 1 k Punkten in F1-Dimension ausgewertet.

Die F1-gekoppelten HSQC-Spektren^[156, 230] wurden mit 2 k Punkten in der direkten Dimension und 2 k Punkten in der indirekten Dimension aufgenommen (NS = 4, Skalierungsfaktor (CNST16) = 8). Die Experimente wurden mit einem INEPT-Delay (CNST2) von 145 Hz aufgenommen. Die Datensätze wurden durch *zero filling* mit 4 k Punkten in F2 und 4 k Punkten in F1 prozessiert.

Die Q.E.COSY-Spektren^[150] wurden mit 4 k Punkten in der direkten Dimension und 256 k Punkten in der indirekten Dimension aufgenommen (NS = 4, DS = 16). Zur Prozessierung wurden die Daten durch *zero filling* mit 4 k Punkten in F2- und 1 k Punkten in F1-Dimension ausgewertet.

Die PSYCHEDELIC-NMR-Spektren (Pulssequenz: `psychedelic2d.tse.t21.ds`) wurden mit 65 k Punkten in der F2-Dimension und 128 Punkten in der F1-Dimension aufgenommen (NS = 16, DS = 16; CNST20 = 20°, P1 = 7.5 μs , P40 = 30000 μs , P41 = 40000 μs , P42 = 40000 μs , PLW1 = 10 W, SPNAM1 Rsnob.1000, SPNAM40 = Crp_psyche.20, SPNAM41 = Crp_hightolow_180_tsepsyche.20.ji, SPNAM42 = Crp_lowtohigh_180_tsepsyche.20.ji, GPZ10 = 2 %, GPZ11 = 2 %, GPZ12 = 2 %). Die Daten wurden durch *zero filling* mit 65 k Punkten in F2- und 1 k Punkten in der F1-Dimension prozessiert (Window function: F2: WDW – EM, LB – 0.3,

GB – 0, SSB – 0, TM1 – 0, TM2 – 0; F1: WDW – SINE, LB – 0.3, GB – 0.1, SSB – 0, TM1 – 0.1, TM2 – 0.9)

Auswertung

Die Kopplungskonstanten wurden aus den Reihen der CLIP-HSQC-Spektren beziehungsweise der Columns der F1-gekoppelten HSQC-Spektren und der PSYCHEDELIC-NMR-Spektren extrahiert und die Fehler durch die in der Literatur^[231] beschriebene Prozedur abgeschätzt. Die RDCs wurden durch die skalaren Kopplungen (nJ) aus isotroper Lösung und der Totalenkopplung (nT) der anisotropen Lösung durch die Beziehung $^1T_{CH} = ^1J_{CH} + 2 \cdot ^1D_{CH}$ bzw. $^nT_{HH} = ^nJ_{HH} + 2 \cdot ^nD_{HH}$ ermittelt. Die $^1D_{CH}$ -Kopplungskonstanten der Methylgruppen werden entsprechend der Literatur^[224] in die D_{CC} -Kopplungskonstanten umgerechnet.

Die Auswertung wurde durch die Software RDC@hotfcht^[49-50] durch Korrelation mit einem entsprechenden Strukturvorschlag durchgeführt (SCST-fit, keine Gewichtung über D_{max} , lediglich Gewichtung über die experimentellen Fehler).

6.5.2. (-)-Camphersultam

Tabelle 6-11 - Experimentell bestimmte $^1J_{CH}$ -Kopplungen von (-)-Camphersultam in $CDCl_3$ und THF- d_8 .

Kopplungspaar	$^1J_{CH}$ [Hz] in $CDCl_3$	$^1J_{CH}$ [Hz] in THF- d_8
C2-H2	141.34±0.41	140.63±0.36
C5-H5	149.03±0.13	147.85±0.07
C6-H6s	130.84±0.32	130.57±0.15
C6-H6a	135.01±0.28	134.22±0.77
C7-H7	142.20±0.09	141.37±0.28
C8-H8s	132.56±1.36	129.54±0.76
C8-H8a	132.79±0.51	132.92±0.18
C9-H9s	132.88±1.24	130.63±0.58
C9-H9a	132.93±0.65	133.26±0.70
C11-H11	125.27±0.06	125.09±0.07
C12-H12	125.26±0.04	124.90±0.04

Tabelle 6-12 – Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-Camphersultam in PBPM LG/ $CDCl_3$ (Probe SJ-2L) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 310 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K
C2-H2	6.3±0.6	7.6±1.3	-3.5±2.4	-3.9±3.0
C5-H5	-8.7±0.4	-9.3±0.6	5.3±0.2	5.9±0.2

C6-H6s	-	-	5.6±1.1	6.5±1.0
C6-H6a	-	-	-3.6±0.5	-3.7±0.5
C7-H7	-3.9±1.4	-2.7±0.8	0.0±0.4	-0.7±0.5
C8-H8s	-8.7±2.1	-9.6±2.4	5.8±1.2	7.1±1.1
C8-H8a	12.7±1.4	13.1±1.4	-6.9±1.1	-7.3±1.5
C9-H9s	29.1±2.0	30.9±2.1	-18.9±3.3	-18.9±1.0
C9-H9a	-3.7±0.9	-3.7±1.0	2.1±0.9	2.6±1.7
C11-H11	6.5±1.9	7.6±1.2	-3.6±2.0	-4.4±0.8
C12-H12	-5.5±2.7	0.5±1.1	3.3±1.2	3.1±0.8
$ \Delta\nu_Q $ [Hz]	179.4	194.6	113.7	124.3
Qualitätsfaktor Q	0.07	0.10	0.10	0.13
RMSD [Hz]	0.856	1.213	0.662	0.912
Konditionszahl	8.44	5.97	15.54	7.27
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	16.8	18.1	11.0	11.6
D _a [$\cdot 10^{-4}$]	-7.90	-8.43	5.00	5.28
D _r [$\cdot 10^{-4}$]	-32.19	-37.60	26.07	27.17
Euler Winkel α [°]	40.6±2.6	39.5±2.4	37.9±1.6	37.1±1.3
Euler Winkel β [°]	121.6±1.5	120.5±1.4	118.8±1.4	116.9±1.2
Euler Winkel γ [°]	84.1±1.4	83.0±1.7	78.4±1.3	78.0±1.0

Tabelle 6-13 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (600 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-Camphersultam in PBPLMG/THF- d_8 (Probe SJ-2K) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K
C2-H2	7.8±19 ^(a)	7.4±21 ^(a)	17.7±11 ^(a)
C5-H5	-14.2±1.8	-20.1±1.7	-4.9±1.9
C6-H6s	11.7±20 ^(a)	14.0±7.5	-17.1±10 ^(a)
C6-H6a	-3.4±20 ^(a)	-24.7±17 ^(a)	11.8±4.2
C7-H7	-9.9±1.5	-7.9±4.0	-24.2±3.5
C8-H8s	-12.6±1.2	-13.2±1.9	-19.9±3.4
C8-H8a	1.1±1.3	-3.4±2.1	19.4±2.0
C9-H9s	36.7±2.3	45.1±3.0	52.7±9.3
C9-H9a	-17.7±2.8	-25.7±3.9	-9.3±2.3
C11-H11	1.6±2.3	2.4±2.1	3.3±1.8
C12-H12	-4.8±1.7	-5.1±1.7	-9.3±1.6
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1)	133.5	168.0	157.2
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1')	83.1	96.1	47.2
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2)	89.5	110.7	20.2

$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2')	10.1	7.5	13.0
Konditionszahl	3.28	3.62	6.81
GDO [$\cdot 10^{-4}$]	19.63	24.04	28.62
D _a [$\cdot 10^{-4}$]	-9.623	-11.93	-12.88
D _r [$\cdot 10^{-5}$]	-22.30	-17.00	-71.93
Euler Winkel α [°]	64.24±7.7	57.83±14.3	64.71±12.0
Euler Winkel β [°]	116.63±0.9	115.63±1.4	122.82±11.7
Euler Winkel γ [°]	61.77±2.0	60.42±2.2	70.44±13.7

^(a) Wert aufgrund des großen experimentellen Fehlers nicht zu der RDC-Auswertung verwendet

6.5.3. (-)-Strychnin

Tabelle 6-14 Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-Strychnin in PBPM LG/CDCl₃ (Probe SJ-2R) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	¹ D _{CH} [Hz] 315 K	¹ D _{CH} [Hz] 310 K	¹ D _{CH} [Hz] 305 K	¹ D _{CH} [Hz] 300 K	¹ D _{CH} [Hz] 295 K
C1-H1	-29.9±2.5	-31.7±2.1	16.6±1.0	18.2±1.4	19.7±1.2
C2-H2	7.8±4.7	4.1±3.9	-34.4±1.7	-36.4±1.1	-37.5±1.0
C3-H3	-5.5±1.3	-5.0±1.6	2.2±1.2	2.0±0.7	1.7±0.8
C4-H4	-30.9±1.0	-33.7±1.0	17.9±0.7	19.6±0.5	21.2±0.5
C8-H8	-0.7±2.8	-1.4±2.2	-0.1±2.7	0.0±2.4	0.9±1.5
C11-H11a	-5.8±2.2	-6.1±2.3	3.5±0.5	3.9±0.5	4.3±0.5
C11-H11b	-18.7±4.8	-18.9±4.6	10.5±0.4	10.8±1.8	11.7±0.5
C12-H12	0.7±10.0	2.2±5.8	-2.3±1.8	-3.1±1.4	-3.6±2.4
C13-H13	-13.0±1.5	-14.9±5.2	6.8±0.8	7.2±1.0	6.7±1.8
C14-H14	11.9±3.3	10.9±7.4	-7.6±1.3	-8.5±1.7	-9.6±3.0
C15-H15a	30.5±14.8	..(a)	26.2±2.5	27.8±1.3	29.5±1.4
C15-H15b	-15.3±3.6	..(a)	9.8±0.7	10.2±0.7	10.4±1.0
C16-H16	-1.8±2.9	-2.6±1.9	-29.8±0.7	-31.3±0.9	-32.1±1.2
C17-H17a	..(a)	..(a)	21.8±1.1	23.2±0.9	24.9±0.7
C17-H17b	..(a)	..(a)	..(a)	-28.9±4.0	-32.4±2.4
C18-H18a	-20.4±7.2	-23.6±9.4	11.1±0.7	11.6±1.5	11.9±1.3
C18-H18b	..(a)	..(a)	-34.5±10.7	-33.6±9.9	-34.4±6.5
C20-H20a	-37.7±11.8	-37.1±4.6	20.6±0.4	22.2±0.3	23.5±0.5
C20-H20b	-20.8±5.9	-22.4±3.9	9.8±1.7	10.7±2.0	10.8±2.2
C22-H22	-24.9±3.0	-25.2±3.1	12.5±1.3	13.0±1.2	13.4±1.3
C23-H23a	41.8±6.7	43.3±7.5	-22.2±0.6	-23.2±0.8	-24.1±1.1
C23-H23b	..(a)	..(a)	6.36±1.2	6.2±0.8	6.0±1.4
Δν ₀ [Hz]	243.5	255.1	132.4	139.0	145.2
Qualitätsfaktor Q	0.78	0.70	0.13	0.10	0.10
RMSD [Hz]	16.96	15.53	2.23	1.87	1.86
Konditionszahl	3.8	2.9	1.9	2.4	2.1
GDO [*10 ⁻³]	1.77	1.94	1.72	1.85	1.93
D _a [*10 ⁻⁴]	-8.25	-9.23	8.41	9.02	9.44
D _r [*10 ⁻⁴]	-3.67	-3.50	2.07	2.31	2.42
Euler Winkel α [°]	47.2±5.7	39.6±5.5	5.4±1.2	5.3±1.2	5.2±1.3
Euler Winkel β [°]	151.6±1.5	155.6±1.5	137.5±0.4	137.7±0.5	137.5±0.5
Euler Winkel γ [°]	167.7±4.5	175.1±3.5	134.7±0.6	135.5±0.6	136.1±0.5

(a) RDC-Auswertung durch Signalüberlagerung nicht möglich.

6.5.4. β -Pinen

Tabelle 6-15 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)- β -Pinen in PBPMLG/ CDCl_3 (Probe SJ-2M) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 315 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 300 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 280 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 270 K
C1-H1	0.6 \pm 0.2	0.5 \pm 0.2	-0.1 \pm 0.2	0.0 \pm 0.2
C3-H3a	-2.4 \pm 0.3	-2.6 \pm 0.3	1.4 \pm 0.2	1.5 \pm 0.3
C3-H3s	4.0 \pm 0.3	4.4 \pm 0.2	-2.4 \pm 0.2	-2.4 \pm 0.2
C5-H5	-2.1 \pm 0.4	-2.3 \pm 0.3	1.3 \pm 0.2	1.5 \pm 0.2
C7-H7s	6.7 \pm 0.3	7.5 \pm 0.2	-4.1 \pm 0.4	-4.2 \pm 0.2
C7-H7a	-0.5 \pm 0.1	-0.4 \pm 0.1	0.1 \pm 0.2	0.0 \pm 0.3
C8-H8	-2.0 \pm 0.3	-2.2 \pm 0.2	1.3 \pm 0.2	1.5 \pm 0.3
C9-H9	0.5 \pm 0.1	0.5 \pm 0.1	-0.3 \pm 0.1	-0.3 \pm 0.1
C10-H10a	6.0 \pm 0.1	6.9 \pm 0.2	-5.3 \pm 0.1	-5.6 \pm 0.1
C10-H10s	2.8 \pm 0.1	2.9 \pm 0.1	-0.2 \pm 0.1	-0.3 \pm 0.2
$ \Delta\nu_Q $ [Hz]	185.1	210.5	124.9	137.4
Qualitätsfaktor Q	0.10	0.09	0.12	0.12
RMSD [Hz]	0.34	0.33	0.28	0.29
Konditionszahl	13.0	13.4	13.4	13.5
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.40	0.44	0.23	0.26
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	1.87	2.07	1.08	1.25
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	0.74	0.89	0.41	0.34
Euler Winkel α [$^\circ$]	12.5 \pm 6.2	13.2 \pm 4.8	50.5 \pm 13.9	45.7 \pm 31.5
Euler Winkel β [$^\circ$]	50.5 \pm 3.2	50.9 \pm 2.6	75.0 \pm 13.5	77.5 \pm 6.0
Euler Winkel γ [$^\circ$]	4.1 \pm 11.2	5.0 \pm 8.6	111.0 \pm 16.0	111.0 \pm 18.0

Tabelle 6-16 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)- β -Pinen in PBPMLG/ CDCl_3 (Probe SJ-2Z) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 315 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 300 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 280 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 270 K
C1-H1	0.9 \pm 0.3	0.8 \pm 0.3	-0.1 \pm 0.3	-0.1 \pm 0.4
C3-H3a	-1.6 \pm 0.5	-2.0 \pm 0.3	1.1 \pm 0.3	1.2 \pm 0.4
C3-H3s	2.7 \pm 0.4	3.0 \pm 0.4	-1.8 \pm 0.2	-1.9 \pm 0.3
C5-H5	-3.1 \pm 0.5	-3.4 \pm 0.4	1.7 \pm 0.3	1.7 \pm 0.4
C7-H7s	6.9 \pm 0.3	7.6 \pm 0.2	-4.3 \pm 0.4	-4.6 \pm 0.4
C7-H7a	1.8 \pm 0.4	2.1 \pm 0.5	-1.2 \pm 0.2	-1.3 \pm 0.2
C8-H8	-2.8 \pm 0.3	-3.2 \pm 0.4	1.9 \pm 0.5	2.0 \pm 0.4
C9-H9	1.0 \pm 0.2	1.0 \pm 0.2	-0.6 \pm 0.2	-0.7 \pm 0.2
C10-H10a	7.4 \pm 0.3	8.5 \pm 0.3	-6.3 \pm 0.2	-6.7 \pm 0.2

C10-H10s	4.6±0.3	4.9±0.2	-1.3±0.2	-1.5±0.2
$\Delta \nu_Q$ [Hz]	186.4	212.8	-125.8	-139.1
Qualitätsfaktor Q	0.09	0.08	0.12	0.16
RMSD [Hz]	0.34	0.34	0.31	0.45
Konditionszahl	9.9	10.2	12.4	11.5
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.59	0.67	0.30	0.36
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	2.76	3.13	1.50	-1.61
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	1.17	1.32	0.18	-0.89
Euler Winkel α [°]	171.6±9.9	171.4±7.1	127.9±46.7	4.2±17.4
Euler Winkel β [°]	50.0±7.1	50.3±4.9	85.4±5.1	51.1±20.3
Euler Winkel γ [°]	9.9±15.9	10.6±11.3	109.4±12.1	13.6±40.9

6.5.5. Campher

Tabelle 6-17 - Experimentell bestimmte $^1J_{CH}$ -Kopplungen von (-)-Campher THF- d_6 .

Kopplungspaar	$^1J_{CH}$ [Hz]
C3-H3a	133.63±0.10
C3-H3b	132.94±0.19
C4-H4a	131.80±1.14
C4-H4s	133.99±0.56
C5-H5	142.35±0.14
C6-H6s	129.85±0.10
C6-H6a	132.90±0.08
C8-H8	124.70±0.05
C9-H9	124.81±0.04
C10-H10	125.65±0.02

Tabelle 6-18 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-Campher in PBPLMG/ $CDCl_3$ (Probe SJ-2P) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 310 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K
C3-H3a	-3.3±1.7	-3.6±1.1	-3.6±1.1	1.6±0.2
C3-H3b	-8.0±1.7	-8.4±1.3	-8.4±1.3	4.4±0.2
C4-H4a	-14.2±1.3	-15.1±1.0	-15.1±1.0	8.0±0.5
C4-H4s	4.9±1.3	5.2±0.9	5.2±0.9	-2.5±0.5
C5-H5	-1.3±0.5	-1.2±0.4	-1.2±0.4	0.8±0.3
C6-H6s	4.5±0.2	4.9±0.2	4.9±0.2	-2.8±0.2
C6-H6a	6.0±0.5	6.2±0.2	6.2±0.2	-3.4±0.1
C8-H8	-2.0±0.3	-2.2±0.3	-2.2±0.3	1.3±0.1
C9-H9	3.9±0.4	4.1±0.4	4.1±0.4	-2.3±0.2
C10-H10	-2.6±0.4	-2.8±0.3	-2.8±0.3	1.6±0.1
$ \Delta\nu_Q $ [Hz]	182.7	199.1	117.6	128.3
Qualitätsfaktor Q	0.06	0.06	0.05	0.05
RMSD [Hz]	0.36	0.35	0.17	0.17
Konditionszahl	6.3	6.4	3.3	3.1
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.69	0.73	0.40	0.42
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	3.39	3.60	-1.98	-2.05
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	0.83	0.86	-0.46	-0.46
Euler Winkel α [°]	7.9	9.6	10.1	12.5
Fehler von α [°]	7.1	5.7	3.0	3.3
Euler Winkel β [°]	96.2	96.6	94.9	95.4

Fehler von β [°]	1.7	1.2	0.9	1.1
Euler Winkel γ [°]	175.8	176.2	176.1	176.2
Fehler von γ [°]	1.8	1.5	0.7	0.9

Tabelle 6-19 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)-Campher in PBPLMG/ CDCl_3 (Probe SJ-2S) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 310 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 300 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 280 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 270 K
C3-H3a	-3.9±0.7	-3.6±1.2	0.7±0.2	1.8±0.2
C3-H3b	-7.7±1.8	-8.0±1.5	3.9±0.8	4.4±0.4
C4-H4a	-14.1±1.3	-15.0±1.0	6.2±0.6	8.3±0.5
C4-H4s	4.3±2.3	5.0±0.4	-3.0±1.0	-2.2±1.2
C5-H5	-1.3±0.4	-1.3±0.3	1.3±0.3	0.8±0.4
C6-H6s	4.5±0.2	4.9±0.2	-2.2±0.4	-3.0±0.2
C6-H6a	6.1±0.4	6.2±0.3	-2.6±0.2	-3.5±0.2
C8-H8	-2.0±0.3	-2.2±0.3	1.0±0.3	1.4±0.2
C9-H9	3.9±0.3	4.2±0.4	-1.6±0.1	-2.4±0.2
C10-H10	-2.6±0.3	-2.7±0.4	1.3±0.3	1.6±0.2
$ \Delta\nu_Q $ [Hz]	179.4	199.1	117.5	128.4
Qualitätsfaktor Q	0.08	0.05	0.05	0.07
RMSD [Hz]	0.45	0.31	0.15	0.26
Konditionszahl	5.9	6.3	3.9	3.4
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.69	0.73	0.32	0.42
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	3.35	3.56	-1.57	-2.05
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	0.87	0.88	-0.40	-0.47
Euler Winkel α [°]	11.9	12.2	5.3	12.3
Fehler von α [°]	5.3	6.1	6.7	4.1
Euler Winkel β [°]	96.9	96.9	91.0	95.4
Fehler von β [°]	1.4	1.3	1.8	1.2
Euler Winkel γ [°]	176.3	176.6	175.2	176.1
Fehler von γ [°]	1.5	1.5	1.6	0.9

Tabelle 6-20 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-Campher in PBPLMG/THF- d_8 (Probe SJ-2W) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 300 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 290 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 280 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 275 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 270 K	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz] 265 K
C3-H3a	-1.2±1.8	-1.3±1.8	-1.2±3.1	-0.7±2.0	-1.0±1.2	-0.8±3.7
C3-H3b	-15.5±7.8	-15.1±4.0	-16.4±4.5	-7.8±1.7	-6.1±0.8	-11.2±6.7
C4-H4a	-17.1±2.1	-17.7±1.2	-21.1±1.2	-12.7±2.2	-10.8±2.2	-10.9±3.4

C4-H4s	13.3±0.7	13.7±1.2	14.5±1.4	6.6±2.1	4.9±2.7	3.3±2.7
C5-H5	-6.7±0.3	-6.6±0.5	-6.3±0.6	-2.6±0.5	-2.1±0.7	-2.1±1.2
C6-H6s	-2.4±0.4	-2.8±0.3	-3.3±0.6	0.9±0.6	2.6±1.0	3.5±1.4
C6-H6a	13.5±0.4	14.0±0.4	14.6±0.6	7.8±1.1	7.6±2.1	7.9±1.9
C8-H8	-1.0±0.3	-0.9±0.3	-0.8±0.4	-0.8±0.6	-1.2±0.9	-1.5±1.3
C9-H9	3.7±1.2	4.1±0.7	4.9±0.8	2.8±0.7	2.4±1.4	2.6±3.1
C10-H10	-4.7±0.7	-5.4±0.8	-6.0±1.0	-3.0±0.8	-2.3±1.0	-2.1±1.6
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1)	132.4	149.4	167.9	78.8	74	120
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1')	76.5	82.8	89.5	6.7	24	43
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2)	85.1	95.4	106.5	27.7	7	2
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2')	10.4	9.6	8.1	4.8	7	2
Qualitätsfaktor Q	0.15	0.07	0.05	0.07	0.13	0.33
RMSD [Hz]	1.47	0.67	0.57	0.40	0.64	1.88
Konditionszahl	8.1	6.5	5.2	4.5	3.0	4.4
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.99	1.11	1.27	0.66	0.57	0.60
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	-4.56	-5.09	-5.79	2.98	2.71	2.89
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	-2.21	-2.51	-2.96	1.61	0.96	0.88
Euler Winkel α [°]	5.2	5.2	4.3	172.7	177.5	4.8
Fehler von α [°]	2.3	2.6	2.8	6.4	9.2	23.5
Euler Winkel β [°]	89.4	86.9	84.4	92.1	93.3	93.6
Fehler von β [°]	2.5	2.1	2.7	3.7	2.7	9.9
Euler Winkel γ [°]	83.0	83.7	84.6	172.2	172.3	173.4
Fehler von γ [°]	1.8	1.5	1.7	21.4	8.1	27.0

Tabelle 6-21- Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)-Campher in PBPM LG/THF- d_8 (Probe SJ-2X) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 290 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 275 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 265 K
C3-H3a	3.1±1.1	3.6±0.9	4.6±0.9	2.2±0.7	2.1±0.7	2.1±1.3
C3-H3b	-4.4±0.6	-5.4±0.9	-6.3±1.7	-4.2±0.8	-4.8±2.3	-6.0±2.4
C4-H4a	-17.8±1.1	-19.4±0.6	-20.7±1.5	-10.4±1.5	-8.2±2.9	-10.1±4.9
C4-H4s	1.3±6.3	1.3±5.9	1.6±2.9	0.9±1.2	0.3±1.1	0.2±1.4
C5-H5	2.8±0.8	3.7±0.4	4.7±0.8	1.3±0.8	0.5±0.5	0.4±0.6
C6-H6s	6.1±0.4	6.8±0.5	7.3±0.9	4.8±0.6	6.0±2.7	7.2±3.5
C6-H6a	3.7±0.6	3.2±0.6	2.5±0.5	1.4±0.5	1.5±1.0	1.5±1.5
C8-H8	-0.4±0.3	-0.1±0.5	0.1±0.4	-0.5±0.3	-0.9±0.7	-1.1±1.3
C9-H9	3.1±0.5	3.3±0.8	3.5±0.9	2.1±0.5	1.8±1.3	2.0±2.1
C10-H10	-2.3±1.1	-2.2±1.2	-2.9±0.9	-1.5±0.5	-1.4±0.8	-1.4±1.1

$ \Delta\nu_0 $ [Hz] (C1-D1)	130.3	148.6	167.8	67.5	76	105
$ \Delta\nu_0 $ [Hz] (C1-D1)	76.2	82.6	90.1	5.7	23	42
$ \Delta\nu_0 $ [Hz] (C2-D2)	84.1	94.9	106.9	24.9	6	2
$ \Delta\nu_0 $ [Hz] (C2-D2)	10.5	9.9	8.4	4.8	6	2
Qualitätsfaktor Q	0.16	0.14	0.09	0.07	0.12	0.08
RMSD [Hz]	1.03	1.00	0.71	0.27	0.43	0.36
Konditionszahl	3.6	3.1	3.9	2.6	4.9	6.0
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.85	0.94	1.01	0.50	0.46	0.54
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	3.94	4.33	4.52	2.32	2.17	2.56
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	1.78	2.16	2.64	1.13	0.92	1.01
Euler Winkel α [$^\circ$]	123.4	123.5	122.0	120.8	114.3	111.4
Fehler von α [$^\circ$]	2.2	2.3	12.4	5.5	15.1	21.7
Euler Winkel β [$^\circ$]	102.9	102.8	103.4	98.5	94.8	93.7
Fehler von β [$^\circ$]	1.0	0.9	6.1	3.3	8.8	14.4
Euler Winkel γ [$^\circ$]	160.4	161.1	160.2	165.6	168.6	171.1
Fehler von γ [$^\circ$]	1.9	2.1	16.3	5.8	14.2	20.9

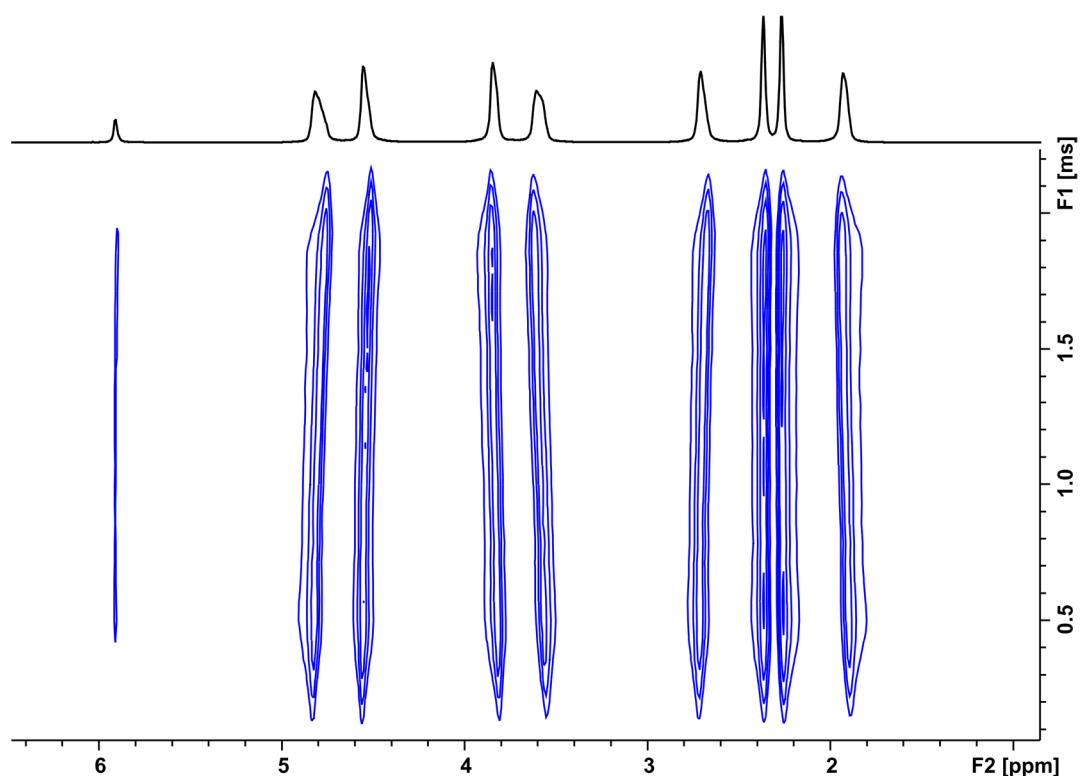


Abbildung 6-1 - ^2H -NMR-Image von PBPMLG/THF- d_8 (Probe SJ-2X) bei 300 K Anhand der zueinander schräg zulaufenden Signale von unten nach oben ist ein Konzentrationsgradient innerhalb der Probe zu erkennen. Dies führt zu Linienverbreiterung im ^2H -NMR-Spektrum.

6.5.6. Polymer D-17

Tabelle 6-22 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-IPC in D-17/CDCl₃ (Probe SJ-3A) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	¹ D _{CH} [Hz] 310 K	¹ D _{CH} [Hz] 300 K	¹ D _{CH} [Hz] 290 K	¹ D _{CH} [Hz] 280 K	¹ D _{CH} [Hz] 270 K	¹ D _{CH} [Hz] 260 K
C1-H1	-1.5±0.6	-1.3±0.4	-1.2±0.5	-1.0±0.3	0.9±0.3	0.7±0.1
C2-H2	-2.8±0.4	-3.2±0.5	-3.3±0.4	-3.5±0.5	1.8±0.4	2.4±0.3
C3-H3	-8.9±0.3	-8.4±0.3	-7.9±0.3	-6.9±0.4	5.1±0.3	4.5±0.3
C4-H4s	-10.0±0.3	-9.9±0.4	-9.8±0.4	-9.6±0.7	5.9±0.3	5.9±0.3
C4-H4a	2.1±0.3	2.2±0.2	2.3±0.2	2.4±0.4	-1.5±0.2	-1.6±0.3
C5-H5	-3.4±0.3	-3.8±0.3	-4.0±0.3	-4.2±0.5	3.6±0.3	3.8±0.5
C7-H7s	6.3±0.2	6.6 ±0.3	7.0 ±0.2	7.2±0.5	-3.1±0.4	-3.2±0.6
C7-H7a	11.9±0.3	11.8±0.4	11.4±0.3	10.6±0.7	-5.2±0.3	-4.4±0.4
C8-H8	-4.8±0.4	-4.8±0.3	-4.7±0.4	-4.7±0.6	2.6±0.2	2.5±0.2
C9-H9	3.4±0.3	3.3±0.2	3.2±0.2	2.9±0.4	-1.1±0.3	-0.8±0.2
C10-H10	2.6±0.2	2.7 ±0.3	2.6 ±0.2	2.4±0.4	-0.6±0.2	-0.2±0.2
Δν _Q [Hz]	159.8	169.8	179.9	189.7	-99.7	-103.4
Qualitätsfaktor Q	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.16
RMSD [Hz]	0.50	0.53	0.57	0.54	0.35	0.50
Konditionszahl	2.1	2.1	2.1	2.0	1.6	3.7
GDO [*10 ⁻³]	0.79	0.78	0.79	0.73	0.42	0.39
D _a [*10 ⁻⁴]	-3.94	-3.90	-3.93	-3.58	2.06	1.88
D _r [*10 ⁻⁴]	-0.44	-0.45	-0.49	-0.63	0.37	0.58
Euler Winkel α [°]	73.5	77.9	83.8	88.8	84.4	84.6
Fehler von α [°]	3.9	3.6	3.5	4.0	4.2	3.4
Euler Winkel β [°]	101.3	102.7	103.1	105.3	105.4	106.3
Fehler von β [°]	0.6	0.5	0.6	0.7	0.8	0.7
Euler Winkel γ [°]	143.3	143.8	143.4	143.6	145.6	144.4
Fehler von γ [°]	0.5	0.4	0.4	0.8	0.9	1.1

Tabelle 6-23 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)-IPC in D-17/CDCl₃ (Probe SJ-3B) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	¹ D _{CH} [Hz] 310 K	¹ D _{CH} [Hz] 300 K	¹ D _{CH} [Hz] 290 K	¹ D _{CH} [Hz] 280 K	¹ D _{CH} [Hz] 270 K	¹ D _{CH} [Hz] 260 K
C1-H1	-2.8±0.5	-2.9±0.5	-2.4±0.3	-1.9±0.5	1.0±0.3	0.4±0.4
C2-H2	-5.6±0.6	-6.2±1.2	-6.4±0.9	-6.9±1.1	3.7±0.3	3.8±0.7
C3-H3	-8.7±0.2	-9.4±0.3	-10.0±0.5	-10.5±0.8	8.2±0.3	9.0±0.4
C4-H4s	-14.4±0.5	-14.8±0.4	-14.7±0.8	-14.3±0.9	8.2±0.2	7.8±0.2
C4-H4a	2.7±0.3	2.2±0.4	1.4±0.3	0.2±0.4	0.5±0.2	1.4±0.2

C5-H5	-4.2±0.6	-4.6±0.7	-4.7±0.7	-4.4±0.8	3.6±0.3	3.4±0.3
C7-H7s	10.8±0.4	11.7±0.4	12.4±0.4	13.2±0.5	-6.1±0.6	-6.5±0.4
C7-H7a	12.3±0.4	12.7±0.5	12.5±0.5	12.1±0.7	-6.2±0.5	-5.9±0.5
C8-H8	-6.1±0.5	-6.4±0.4	-6.8±0.5	-7.0±0.7	4.1±0.2	4.3±0.2
C9-H9	3.5±0.3	3.7±0.3	4.0±0.4	4.3±0.6	-2.0±0.3	-2.3±0.2
C10-H10	2.4±0.4	2.6±0.3	2.9±0.3	3.2±0.3	-1.2±0.5	-1.5±0.6
$\Delta \nu_Q$ [Hz]	157.4	167.8	177.9	188.0	-99.0	-103.6
Qualitätsfaktor Q	0.07	0.07	0.06	0.07	0.09	0.08
RMSD [Hz]	0.53	0.54	0.49	0.55	0.43	0.40
Konditionszahl	2.2	1.9	1.9	1.9	2.3	2.5
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.97	1.03	1.06	1.09	0.64	0.65
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	-4.73	-5.05	-5.23	-5.40	3.17	3.22
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	-1.31	-1.16	-1.03	-0.80	0.31	0.37
Euler Winkel α [°]	88.4	88.8	85.4	81.5	60.3	36.5
Fehler von α [°]	1.6	2.1	2.8	4.6	5.8	4.9
Euler Winkel β [°]	104.5	104.6	105.4	105.6	105.4	105.9
Fehler von β [°]	0.5	0.6	0.5	0.7	0.6	0.8
Euler Winkel γ [°]	140.5	139.9	139.2	138.2	139.2	138.6
Fehler von γ [°]	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6

6.5.7. Polymer L-18 und D-18

Tabelle 6-24 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-IPC in L-18/CDCl₃ (Probe SJ-2T) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	¹ D _{CH} [Hz] 310 K	¹ D _{CH} [Hz] 300 K	¹ D _{CH} [Hz] 290 K	¹ D _{CH} [Hz] 280 K	¹ D _{CH} [Hz] 270 K	¹ D _{CH} [Hz] 260 K
C1-H1	-5.6±0.5	-5.2±0.8	-4.7±0.8	-3.9±1.7	-3.3±2.5	-1.8±2.5
C2-H2	-7.5±0.5	-8.0±0.7	-8.5±0.8	-9.1±1.0	-10.0±1.4	-11.0±1.1
C3-H3	-14.8±0.6	-17.2±0.5	-19.3±0.5	-21.5±0.7	-24.1±0.6	-27.2±0.6
C4-H4s	-19.8±0.5	-20.7±0.7	-21.5±1.0	-21.5±0.8	-21.3±0.7	-20.9±0.7
C4-H4a	1.5±0.4	0.9±0.5	0.0±0.8	-1.3±0.9	-3.0±1.4	-4.9±1.2
C5-H5	0.3±0.9	0.3±0.5	0.4±0.7	0.7±0.7	0.9±1.0	1.3±1.0
C7-H7s	11.0±0.5	11.7±0.4	12.3±0.4	13.0±0.7	13.4±0.8	13.8±0.8
C7-H7a	15.5±1.2	16.3±1.1	17.2±1.1	18.0±1.2	18.4±1.0	18.7±1.1
C8-H8	-7.3±0.4	-8.1±0.7	-8.6±0.8	-9.0±1.8	-9.2±3.4	-9.2±5.3
C9-H9	5.4±0.7	6.0±0.5	6.6±0.8	7.3±1.0	7.8±1.5	8.7±1.9
C10-H10	2.2±0.3	2.6±0.2	3.1±0.1	3.7±0.4	4.4±0.5	5.1±0.4
Δν _Q [Hz]	225.6	239.1	252.6	265.8	278.8	292.0
Qualitätsfaktor Q	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06
RMSD [Hz]	0.61	0.48	0.48	0.56	0.65	0.78
Konditionszahl	2.0	1.9	1.9	2.1	2.6	2.5
GDO [*10 ⁻³]	1.20	1.32	1.42	1.50	1.60	1.69
D _a [*10 ⁻⁴]	-5.76	-6.36	-6.86	-7.31	-7.77	-8.13
D _r [*10 ⁻⁴]	-2.01	-2.02	-2.03	-2.00	-2.10	-2.65
Euler Winkel α [°]	69.0	64.8	60.2	53.3	44.3	36.8
Fehler von α [°]	1.6	1.5	1.8	2.5	2.5	1.9
Euler Winkel β [°]	99.4	99.1	99.2	98.9	98.7	99.7
Fehler von β [°]	0.6	0.6	0.6	0.9	1.2	1.1
Euler Winkel γ [°]	137.2	137.2	137.2	136.9	136.8	137.0
Fehler von γ [°]	0.6	0.5	0.6	0.7	0.9	0.8

Tabelle 6-25 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)-IPC in L-18/CDCl₃ (Probe SJ-2B) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	¹ D _{CH} [Hz] 310 K	¹ D _{CH} [Hz] 300 K	¹ D _{CH} [Hz] 290 K	¹ D _{CH} [Hz] 280 K	¹ D _{CH} [Hz] 270 K	¹ D _{CH} [Hz] 260 K
C1-H1	-3.1±1.8	-3.2±1.1	-3.3±0.4	-2.8±0.8	-3.5±2.1	-2.0±1.7
C2-H2	-5.8±0.8	-6.4±1.2	-8.2±0.7	-8.7±0.8	-12.3±3.6	-14.1±2.6
C3-H3	-11.5±0.6	-12.1±0.6	-12.4±0.4	-12.5±0.6	-12.4±0.6	-12.0±0.5
C4-H4s	-16.2±0.8	-17.5±0.5	-18.8±0.7	-20.2±1.0	-21.9±1.0	-23.9±1.4
C4-H4a	5.2±0.4	5.7±0.3	6.6±0.4	7.5±0.4	8.5±0.7	9.5±0.3

C5-H5	0.6±0.9	0.5±0.7	0.5±0.7	0.5±0.7	0.6±0.9	0.6±1.0
C7-H7s	5.2±0.3	5.2±0.4	5.3±0.5	5.5±0.4	5.8±0.6	6.5±0.7
C7-H7a	13.5±0.4	13.8±0.5	14.0±0.6	13.7±0.4	13.0±0.9	12.0±1.4
C8-H8	-5.1±0.4	-5.3±0.4	-5.4±0.2	-5.4±0.4	-5.5±0.3	-5.4±0.3
C9-H9	4.7±0.4	4.7±0.5	5.0±0.4	5.2±0.4	5.1±0.6	5.1±0.6
C10-H10	1.1±0.2	0.9±0.1	0.6±0.2	0.2±0.2	-0.3±0.2	-1.0±0.3
$\Delta \nu_Q$ [Hz]	225.8	237.9	251.4	264.1	277.0	289.7
Qualitätsfaktor Q	0.10	0.08	0.08	0.08	0.13	0.10
RMSD [Hz]	0.78	0.70	0.74	0.69	1.31	1.09
Konditionszahl	3.2	3.1	1.6	2.3	2.8	4.2
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.96	0.99	1.02	1.08	1.09	1.12
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	-4.46	-4.52	-4.54	-4.73	4.83	5.19
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	-2.08	-2.27	-2.66	-3.05	2.91	2.49
Euler Winkel α [°]	70.9	70.7	71.2	72.0	142.2	130.6
Fehler von α [°]	1.5	1.3	2.3	38.8	13.9	3.8
Euler Winkel β [°]	98.9	99.3	101.3	102.0	160.0	159.0
Fehler von β [°]	1.1	1.0	1.3	23.4	7.2	1.2
Euler Winkel γ [°]	144.1	144.9	146.3	147.1	21.0	12.9
Fehler von γ [°]	1.1	0.8	2.6	45.8	15.4	2.7

Tabelle 6-26- Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-IPC in **D-18**/CDCl₃ (Probe SJ-2C) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 310 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 290 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 260 K
C1-H1	-4.9±2.1	-5.8±2.8	-6.5±3.2	-6.3±1.9	-7.4±2.6	-7.4±3.8
C2-H2	-5.9±1.6	-6.8±2.0	-7.8±1.6	-7.9±3.0	-8.7±5.9	-9.0±6.4
C3-H3	-13.8±0.7	-14.2±1.1	-14.4±0.9	-14.3±0.7	-14.6±1.5	-13.7±1.1
C4-H4s	-19.3±2.0	-21.3±2.8	-22.7±2.1	-22.7±3.5	-26.1±5.5	-26.5±1.4
C4-H4a	4.4±2.7	4.5±1.4	5.2±1.6	5.4±2.1	5.4±2.3	8.0±2.4
C5-H5	0.4±1.2	-0.2±1.4	-0.8±1.7	-1.4±0.9	-2.8±1.2	-3.6±1.9
C7-H7s	7.9±0.9	8.0±1.0	8.2±1.4	8.6±1.9	9.1±1.9	9.9±2.4
C7-H7a	15.9±1.3	16.6±1.9	17.2±1.1	17.4±1.5	17.9±2.6	17.7±2.7
C8-H8	-6.3±0.9	-6.9±1.1	-7.1±1.2	-7.4±0.8	-7.6±1.4	-7.9±0.5
C9-H9	4.8±2.0	4.8±2.1	5.0±2.3	4.2±2.1	4.6±1.7	4.2±1.6
C10-H10	2.0±0.6	2.0±0.9	1.9±1.2	2.0±1.1	1.7±0.5	1.7±0.7
$\Delta \nu_Q$ [Hz]	275.7	289.4	303.1	316.8	330.8	343.5
Qualitätsfaktor Q	0.07	0.05	0.06	0.07	0.11	0.06
RMSD [Hz]	0.61	0.53	0.59	0.73	1.32	0.66

Konditionszahl	2.3	2.3	2.4	3.5	2.2	2.9
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	1.14	1.20	1.27	1.26	1.32	1.40
D _a [$\cdot 10^{-4}$]	-5.37	-5.60	-5.88	-5.89	-6.21	-6.40
D _r [$\cdot 10^{-4}$]	-2.13	-2.44	-2.76	-2.59	-2.60	-3.30
Euler Winkel α [°]	71.2	72.5	74.7	75.4	77.4	80.8
Fehler von α [°]	3.2	3.3	5.2	3.5	3.6	12.8
Euler Winkel β [°]	97.9	98.4	99.1	99.1	99.6	101.1
Fehler von β [°]	1.7	1.9	4.8	4.7	2.0	6.5
Euler Winkel γ [°]	140.5	141.0	141.8	141.9	142.5	143.9
Fehler von γ [°]	1.9	1.8	5.8	3.8	2.1	13.6

Tabelle 6-27 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)-IPC in D-18/CDCl₃ (Probe SJ-2U) bei verschiedenen Temperaturen.

Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 310 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 290 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 260 K
C1-H1	-7.6±1.9	-8.4±0.9	-9.2±1.5	-8.9±1.7	-9.4±2.5	-9.2±4.0
C2-H2	-10.4±2.5	-11.9±2.3	-13.0±2.1	-14.3±1.6	-15.3±4.2	-16.2±6.5
C3-H3	-15.8±1.1	-16.8±1.0	-18.2±1.0	-19.4±1.8	-20.6±1.7	-21.6±1.5
C4-H4s	-23.0±1.8	-24.0±1.4	-24.6±2.0	-25.2±2.9	-25.4±1.7	-25.5±2.5
C4-H4a	1.8±1.9	1.3±3.6	1.0±3.9	1.0±2.9	-0.3±2.9	-1.5±3.4
C5-H5	0.3±1.7	-0.2±1.0	-0.7±1.4	-1.3±1.3	-1.9±1.6	-2.7±2.6
C7-H7s	13.5±0.9	14.5±1.5	15.8±1.9	17.5±2.1	18.6±2.3	20.0±2.7
C7-H7a	15.6±1.5	16.2±1.6	16.6±1.7	16.9±2.1	17.1±2.5	17.2±3.4
C8-H8	-8.4±0.7	-9.1±0.6	-9.9±0.6	-10.6±0.5	-11.3±0.6	-12.1±1.6
C9-H9	5.4±1.2	5.7±1.9	5.5±3.3	6.0±2.9	7.2±2.0	6.9±1.6
C10-H10	2.0±0.7	2.1±0.6	2.4±0.9	2.5±0.8	2.9±1.2	3.2±1.4
$\Delta\nu_Q$ [Hz]	260.0	273.8	287.9	300.6	314.0	327.4
Qualitätsfaktor Q	0.05	0.08	0.08	0.09	0.11	0.12
RMSD [Hz]	0.61	0.94	1.06	1.20	1.56	1.65
Konditionszahl	2.1	1.9	2.3	1.8	1.9	2.6
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	1.37	1.45	1.55	1.64	1.69	1.76
D _a [$\cdot 10^{-4}$]	-6.50	-6.91	-7.40	-7.83	-8.21	-8.63
D _r [$\cdot 10^{-4}$]	-2.51	-2.55	-2.66	-2.90	-2.19	-2.06
Euler Winkel α [°]	72.9	73.2	72.0	72.0	69.9	66.7
Fehler von α [°]	3.0	2.3	2.8	3.2	4.9	6.7
Euler Winkel β [°]	99.4	99.3	99.9	101.4	100.7	101.5
Fehler von β [°]	1.5	0.9	1.2	1.2	1.6	2.4
Euler Winkel γ [°]	135.6	135.2	134.9	134.8	134.7	134.7

Fehler von γ [°]	1.6	1.4	1.6	1.6	1.6	2.0
Tabelle 6-28 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (-)-IPC in L-18/THF- d_8 (Probe SJ-3H) bei verschiedenen Temperaturen.						
Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 290 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 275 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 260 K
C1-H1	-4.6±1.6	-4.3±1.2	-4.5±1.3	-3.9±0.9	2.3±0.3	2.2±0.8
C2-H2	-9.1±0.7	-10.1±1.0	-11.2±0.4	-11.7±0.3	6.8±0.8	6.9±1.0
C3-H3	3.4±0.2	4.6±0.3	5.8±0.3	6.3±0.4	-2.8±0.3	-3.3±0.2
C4-H4s	-13.1±0.7	-13.1±0.9	-13.1±1.0	-12.9±0.9	6.7±0.4	6.5±0.3
C4-H4a	5.7±0.5	5.7±0.5	5.6±0.5	5.6±0.4	-2.5±0.2	-2.3±0.3
C5-H5	2.8±0.7	3.3±0.6	3.9±0.6	4.4±0.6	-1.4±0.6	-2.1±0.4
C7-H7s	6.5±0.3	6.6±0.4	6.5±0.3	6.6±0.3	-2.9±0.4	-2.9±0.2
C7-H7a	-2.0±0.4	-3.6±0.3	-5.4±0.7	-6.2±0.5	3.7±0.3	4.7±0.2
C8-H8	-1.0±0.2	-0.6±0.2	-0.3±0.2	-0.1±0.2	0.1±0.1	-0.1±0.1
C9-H9	0.0±0.1	-0.3±0.2	-0.7±0.2	-0.8±0.2	0.6±0.2	0.7±0.2
C10-H10	-3.7±0.4	-4.2±0.4	-4.8±0.7	-5.0±0.8	2.8±0.4	3.1±0.4
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1)	130.4	150.3	170.5	181.4	96.1	107.4
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1)	86.8	88.1	88.8	89.0	44.3	44.4
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2)	102.9	110.1	117.6	121.7	62.2	66.7
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2)	5.4	6.4	7.8	8.3	4.0	3.7
Qualitätsfaktor Q	0.06	0.07	0.05	0.05	0.12	0.08
RMSD [Hz]	0.34	0.40	0.30	0.35	0.42	0.31
Konditionszahl	3.9	2.7	3.4	2.8	2.0	2.7
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.71	0.75	0.83	0.85	0.43	0.45
D_a [$\cdot 10^{-4}$]	3.24	3.25	-3.73	-3.86	1.94	2.08
D_r [$\cdot 10^{-4}$]	1.68	2.15	-2.08	-2.04	1.00	0.98
Euler Winkel α [°]	0.6	179.3	59.0	56.3	55.6	49.1
Fehler von α [°]	1.8	33.2	2.0	1.7	1.9	1.8
Euler Winkel β [°]	21.5	25.0	89.2	88.9	88.7	87.9
Fehler von β [°]	1.7	31.9	0.5	0.5	1.0	0.8
Euler Winkel γ [°]	155.0	154.0	62.3	61.9	62.9	61.8
Fehler von γ [°]	1.5	44.7	0.9	0.8	1.0	0.9

Tabelle 6-29 - Zusammenfassung der experimentell bestimmten RDCs (700 MHz Spektrometer) und den zugehörigen Orientierungseigenschaften von (+)-IPC in L-18/ THF- d_8 (Probe SJ-3I) bei verschiedenen Temperaturen.

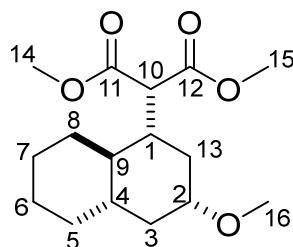
Kopplungspaar	$^1D_{CH}$ [Hz] 300 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 290 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 280 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 275 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 270 K	$^1D_{CH}$ [Hz] 260 K
C1-H1	-2.4±0.6	-2.3±0.3	-2.1±0.6	-1.9±0.5	1.1±0.4	1.0±0.4

C2-H2	2.7±0.7	3.5±0.5	4.5±0.6	4.9±0.6	-2.0±0.8	-2.4±1.5
C3-H3	-4.0±0.4	-3.5±0.4	-3.1±0.6	-2.8±0.6	1.8±0.3	1.5±0.2
C4-H4s	-1.1±0.3	0.2±0.2	1.5±0.5	2.2±0.5	-1.0±0.4	-1.4±0.3
C4-H4a	0.1±0.6	-0.3±0.7	-0.5±0.6	-0.4±0.3	0.6±0.4	0.7±0.4
C5-H5	7.4±0.5	8.2±0.4	8.7±0.4	9.1±0.6	-3.9±0.4	-4.3±0.2
C7-H7s	-5.5±0.3	-6.8±0.4	-8.2±0.6	-8.8±0.4	5.1±0.2	5.7±0.2
C7-H7a	3.9±0.3	3.2±0.2	2.6±0.4	2.3±0.4	-0.9±0.2	-0.7±0.2
C8-H8	0.4±0.2	1.0±0.2	1.6±0.3	1.9±0.4	-0.7±0.2	-1.0±0.3
C9-H9	1.7±0.3	1.5±0.3	1.4±0.3	1.2±0.3	-0.3±0.3	-0.2±0.2
C10-H10	0.0±0.3	-0.1±0.3	-0.2±0.4	-0.2±0.4	0.3±0.3	0.4±0.5
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1)	130.6	150.0	171.9	181.8	95.7	107.7
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C1-D1)	88.3	89.3	90.4	90.0	44.5	44.1
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2)	104.8	111.6	119.3	122.8	63.2	67.4
$ \Delta\nu_Q $ [Hz] (C2-D2)	4.6	6.4	7.1	7.4	3.5	3.2
Qualitätsfaktor Q	0.15	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12
RMSD [Hz]	0.52	0.50	0.48	0.52	0.27	0.29
Konditionszahl	2.4	2.2	1.8	2.1	2.3	2.5
GDO [$\cdot 10^{-3}$]	0.41	0.45	0.52	0.52	0.27	0.30
D _a [$\cdot 10^{-4}$]	-1.85	-2.04	-2.34	-2.28	1.20	-1.33
D _r [$\cdot 10^{-4}$]	-1.07	-1.16	-1.34	-1.43	0.76	-0.83
Euler Winkel α [°]	74.7	78.4	86.4	87.4	87.2	91.9
Fehler von α [°]	36.6	21.1	13.7	22.4	25.4	29.9
Euler Winkel β [°]	54.4	48.7	45.4	43.0	41.9	129.7
Fehler von β [°]	7.5	7.9	18.6	30.7	41.4	36.0
Euler Winkel γ [°]	122.7	119.6	117.2	117.0	116.4	117.4
Fehler von γ [°]	39.1	22.0	13.7	22.6	25.6	30.3

Anmerkung: Bei dieser Messreihe lag ein leichter Konzentrationsgradient innerhalb der Probe vor. Anhand des ^2H -NMR-Images ist zu sehen, dass die Quadrupolaufspaltung oben und unten innerhalb des Messfensters der Probe um bis zu 11 % voneinander abweicht. Die angegebenen Quadrupolaufspaltungen können daher einen Fehler aufweisen. Bei den RDCs sollte es sich um eine gemittelte Kopplung handeln und kann ebenfalls fehlerbehaftet sein.

6.5.8. *Trans*-Decalin-Derivate

Analyt 50



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.73 (s, $3\text{H}_{14\text{oder}15}$), 3.72 (s, $3\text{H}_{14\text{oder}15}$), 3.68 (d, J = 4.3 Hz, 1H_{10}), 3.33 (s, 3H), 3.19 (dddd, J = 10.9, 4.2 Hz, 1H_2), 2.09 (ddt, J = 12.2, 4.1, 2.6 Hz, $1\text{H}_{13\text{eq}}$), 1.95 (ddt, J = 11.9, 4.7, 2.4 Hz, $1\text{H}_{3\text{eq}}$), 1.87 (dddd, J = 15.8, 12.7, 7.9, 5.7 Hz, 1H_1), 1.84 – 1.80 (m, $1\text{H}_{8\text{eq}}$), 1.77 – 1.73 (m, $1\text{H}_{7\text{eq}}$), 1.71 – 1.65 (m, $1\text{H}_{6\text{eq}}$), 1.63 (ddd, J = 11.2, 4.1, 2.1 Hz, $1\text{H}_{5\text{eq}}$), 1.34 (ddd, J = 12.4, 11.0 Hz, $1\text{H}_{13\text{ax}}$), 1.24 – 1.14 (m, $2\text{H}_{6\text{ax}/7\text{ax}}$), 1.09 – 0.98 (m, $2\text{H}_{5\text{ax}/4}$), 0.95 (ddd, J = 11.8, 11.5, 11.3, $1\text{H}_{3\text{ax}}$), 0.95 – 0.88 (m, 1H_9), 0.81 (dddd, J = 12.3, 3.7 Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 170.04 (C11 oder 12), 169.04 (C11 oder 12), 78.47 (C2), 55.77 (C16), 52.65 (C10), 52.55 (C14 oder 15), 52.25 (C14 oder 15), 44.62 (C9), 41.39 (C1), 40.82 (C4), 39.62 (C3), 34.66 (C13), 34.20 (C5), 29.92 (C8), 26.59 (C7), 26.28 (C6) ppm.

Tabelle 6-30 – Zusammenfassung der RDC-Daten von **50** für Probe SJ-K-I. Die RDC-Rechnungen mit RDC@hotfcht wurden hier mit den MM2-Energieminimierungen von Chem3D durchgeführt.

RDC	$^1D_{\text{CH}}$ (exp.) [Hz]		1R-2R-4S-9R	1R-2S-4S-9R	1S-2R-4S-9R	1S-2S-4S-9R
			$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]
C1-H1	6.90	± 0.42	6.82	5.84	6.43	4.43
C2-H2	6.55	± 0.63	6.97	2.84	7.81	5.15
C3-H3eq	0.69	± 0.88	0.21	0.60	2.55	2.85
C3-H3ax	6.41	± 1.99	5.93	7.66	4.00	-0.06
C4-H4	-1.24	± 6.29	6.43	6.58	6.91	3.80
C5-H5eq	1.21	± 1.08	0.45	0.28	1.48	3.96
C5-H5ax	7.37	± 1.47	6.12	7.08	4.03	2.71
C6-H6eq	-3.50	± 0.70	-4.58	-6.60	-4.68	-5.12
C6-H6ax	–[a]					
C7-H7eq	-0.15	± 0.90	-2.38	0.57	-2.07	-3.01
C7-H7ax	–[a]					
C8-H8eq	2.62	± 0.74	1.72	-1.54	1.16	3.32
C8-H8ax	9.13	± 3.58	5.78	7.76	4.60	5.40

C9-H9	7.61	±1.40	6.41	6.24	5.84	4.54
C10-H10 ^(a)	-5.37	±7.45				
C13-H13eq	-4.46	±0.96	-5.09	-7.33	-4.44	-6.53
C13-H13ax	6.75	±0.44	6.35	6.36	6.34	7.52
Qualitätsfaktor Q			0.44	0.53	0.54	0.60
RMSD [Hz]			2.42	2.91	2.93	3.26
Konditionszahl			31.3	28.0	15.3	7.2

^(a)nicht für die RDC-Auswertung verwendet

Tabelle 6-31 – Zusammenfassung der RDC-Daten für Probe SJ-K-I. Die RDC-Rechnungen mit RDC@hotfcht wurden hier mit den DFT-gerechneten Strukturen durchgeführt.

RDC	¹ D _{CH} (exp.) [Hz]	1R-2R-4S-9R		1R-2S-4S-9R		1S-2R-4S-9R		1S-2S-4S-9R	
		¹ D _{CH} (calc.) [Hz]		¹ D _{CH} (calc.) [Hz]		¹ D _{CH} (calc.) [Hz]		¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	
C1-H1	6.90	±0.42	6.71	5.81		5.82		4.85	
C2-H2	6.55	±0.63	7.09	2.39		7.71		2.90	
C3-H3eq	0.69	±0.88	0.50	0.43		3.84		1.46	
C3-H3ax	6.41	±1.99	6.09	6.94		3.54		3.28	
C4-H4	-1.24	±6.29	6.23	6.85		7.07		8.25	
C5-H5eq	1.21	±1.08	0.92	-0.55		2.38		2.30	
C5-H5ax	7.37	±1.47	6.15	6.79		3.67		7.01	
C6-H6eq	-3.50	±0.70	-4.38	-7.31		-5.23		-9.50	
C6-H6ax	– ^(a)								
C7-H7eq	-0.15	±0.90	-2.38	1.14		-2.80		-2.77	
C7-H7ax	– ^(a)								
C8-H8eq	2.62	±0.74	1.33	-1.02		1.34		1.80	
C8-H8ax	9.13	±3.58	6.28	6.13		4.56		9.91	
C9-H9	7.61	±1.40	6.38	6.46		5.91		8.37	
C10-H10 ^(a)	-5.37	±7.45							
C13-H13eq	-4.46	±0.96	-5.47	-5.59		-4.15		-3.63	
C13-H13ax	6.75	±0.44	6.40	6.52		6.31		5.16	
Qualitätsfaktor Q			0.43	0.56		0.58		0.63	
RMSD [Hz]			2.33	3.03		3.17		3.46	
Konditionszahl			35.9	36.0		13.2		13.5	

^(a)nicht für die RDC-Auswertung verwendet

Tabelle 6-32 – Übersicht über die zusätzlich erhaltenen H-H-Kopplungen von **50**. Die Vorzeichen wurden nicht bestimmt.

	${}^nJ_{\text{HH}}$	${}^nT_{\text{HH}}$
H2-H3eq	4.31±0.2	7.87±0.2
H2-H3ax	10.85±0.2	14.22±0.2
H2-H13ax	11.03±0.05	12.25±0.2
H1-H13eq	3.15±0.1	5.06±0.2
H1-H13ax	12.62±0.06	14.38±1.0
H2-H13eq	4.14±0.07	4.19±0.2
H3eq-H13eq	2.56±0.3	2.11±0.3
H13eq-H13ax	12.17±0.05	6.42±0.2

Tabelle 6-33 - Zusammenfassung der RDC-Daten für Probe SJ-K-I mit zusätzlichen H-H-RDCs. Die RDC-Rechnungen mit RDC@hotfcht wurden hier mit den MM2-Energieminimierungen von Chem3D durchgeführt. Die Vorzeichen der H-H-Kopplungen wurden durch RDC@hotfcht mittels Vorzeichenpermutation während der Fitting-Prozedur abgeschätzt.

		1R2R- 4S-9R	1R2S-4S- 9R	1S2R-4S- 9R	1S2S-4S- 9R
	$^1D_{\text{CH}}$	$^1D_{\text{CH}}$	$^1D_{\text{CH}}$	$^1D_{\text{CH}}$	$^1D_{\text{CH}}$
RDC	(exp.)	(calc.)	(calc.)	(calc.)	(calc.)
	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1-H1	6.90±0.42	8.49	8.11	4.77	-1.85
C2-H2	6.55±0.63	7.34	2.99	6.80	2.86
C3-H3eq	0.69±0.88	1.08	-0.80	2.96	2.26
C3-H3ax	6.41±1.99	7.75	11.21	6.92	14.24
C4-H4 ^(a)	-1.24±6.29				
C5-H5eq	1.21±1.08	0.31	-1.68	3.13	0.64
C5-H5ax	7.37±1.47	7.55	10.17	8.57	12.85
C6-H6eq	-3.50±0.70	-6.37	-5.60	-8.32	-0.64
C6-H6ax	-(a)				
C7-H7eq	-0.15±0.90	-1.55	-0.56	-4.15	-10.73
C7-H7ax	-(a)				
C8-H8eq	2.62±0.74	-1.11	-5.69	2.52	2.23
C8-H8ax	9.13±3.58	7.66	11.38	10.36	7.54
C9-H9	7.61±1.40	8.11	8.74	8.08	7.64
C10-H10 ^(a)	-5.37±7.45				
C13-H13eq	-4.46±0.96	-5.57	-5.71	-5.21	-3.10
C13-H13ax	6.75±0.44	8.11	8.85	6.49	-4.34
	1R2R	1R2S	1S2R	1S2S	

	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]
H2-H3eq ^(b)	-1.78	-1.65	1.78	2.14	-1.78	-2.16	-5.49	-6.67
H2-H3ax ^(b)	-1.68	-1.32	-12.53	-12.34	-1.68	-1.17	9.05	-10.25
H2-H13ax ^(b)	0.61	1.37	-11.64	-10.59	0.61	1.56	-6.09	10.35
H1-H13eq ^(b)	4.10	3.99	4.10	4.15	-4.10	-4.30	-12.53	4.49
H2-H13eq ^(b)	4.16	4.56	4.16	5.06	4.16	4.10	11.64	6.84
H3eq-H13eq ^(b)	0.22	0.38	0.22	1.22	0.22	0.27	4.10	-0.29
H13eq-H13ax ^(b)	-9.29	-9.14	-9.29	-9.46	-9.29	-9.21	4.16	9.00
H1-H13ax ^(b)	0.88	2.75	0.88	5.55	-0.88	-0.96	-0.22	-4.19
Qualitätsfaktor		0.23		0.38		0.31		0.70
RMSD [Hz]		1.35		2.68		1.84		5.00
Konditionszahl		6.1		3.6		4.2		3.3

^(a)nicht für die RDC-Auswertung verwendet.

^(b)Vorzeichen durch RDC@hotfcht mittels Vorzeichenpermutation während der Fitting-Prozedur abgeschätzt.

Tabelle 6-34 - Zusammenfassung der RDC-Daten für Probe SJ-K-I mit zusätzlichen H-H-RDCs. Die RDC-Rechnungen mit RDC@hotfcht wurden hier mit den DFT-gerechneten Strukturen durchgeführt. Die Vorzeichen der H-H-Kopplungen wurden durch RDC@hotfcht mittels Vorzeichenpermutation während der Fitting-Prozedur abgeschätzt.

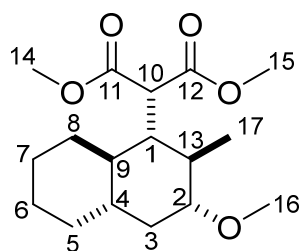
	1R2R- 4S-9R	1R2S-4S- 9R	1S2R-4S- 9R	1S2S-4S- 9R
RDC	$^1D_{CH}$ (exp.) [Hz]	$^1D_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{CH}$ (calc.) [Hz]
C1-H1	6.90±0.42	7.44	6.72	4.23
C2-H2	6.55±0.63	8.30	2.21	5.72
C3-H3eq	0.69±0.88	-0.52	-1.09	3.01
C3-H3ax	6.41±1.99	8.70	12.47	7.06
C4-H4 ^(a)	-1.24±6.29			
C5-H5eq	1.21±1.08	0.04	-1.26	3.12
C5-H5ax	7.37±1.47	8.66	11.17	9.15
C6-H6eq	-3.50±0.70	-4.52	-6.80	-8.55
C6-H6ax	.. ^(a)			
C7-H7eq	-0.15±0.90	-2.56	-0.44	-4.81
C7-H7ax	.. ^(a)			
C8-H8eq	2.62±0.74	0.12	-3.17	3.02
C8-H8ax	9.13±3.58	8.90	11.02	10.21
C9-H9	7.61±1.40	7.80	9.08	8.84
C10-H10 ^(a)	-5.37±7.45			

C13-H13eq	-4.46±0.96	-6.37		-6.21		-5.49		-4.68
C13-H13ax	6.75±0.44	8.14		9.97		5.98		-2.68
	1R2R		1R2S		1S2R		1S2S	
	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]	$^nD_{CH}$ (exp.) ^(b) [Hz]	$^nD_{CH}$ (calc.) [Hz]
H2-H3eq ^(b)	1.78	1.48	1.78	2.74	-1.78	-2.03	1.78	1.97
H2-H3ax ^(b)	1.68	2.12	-12.53	-12.23	-1.68	-1.25	-12.53	-9.79
H2-H13ax ^(b)	0.61	0.14	-11.64	-10.57	0.61	1.50	11.64	9.75
H1-H13eq ^(b)	-4.10	-3.94	4.10	4.61	-4.10	-4.22	4.10	6.84
H2-H13eq ^(b)	-4.16	-3.18	4.16	5.21	4.16	4.21	-4.16	-6.19
H3eq-H13eq ^(b)	-0.22	-0.42	2.33	1.28	0.22	0.29	2.33	1.45
H13eq-H13ax ^(b)	9.29	9.69	-9.29	-9.14	-9.29	-9.15	-9.29	-9.87
H1-H13ax ^(b)	0.88	0.71	0.88	5.67	-0.88	-0.87	-13.50	-9.30
Qualitätsfaktor		0.16		0.38		0.34		0.76
RMSD [Hz]		0.97		2.70		2.04		5.80
Konditionszahl		6.3		3.6		4.4		3.1

^(a)nicht für die RDC-Auswertung verwendet.

^(b)Vorzeichen durch RDC@hotfcht mittels Vorzeichenpermutation während der Fitting-Prozedur abgeschätzt.

Analyt 51



^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.77 (d, J = 2.2 Hz, 1H_{10}), 3.73 (s, 3H_{14} oder 15), 3.72 (s, 3H_{14} oder 15), 3.34 (s, 3H_{16}), 2.76 (ddd, J = 11.1, 9.9, 4.3 Hz, 1H_2), 2.01 (ddd, J = 12.4, 4.5, 2.3 Hz, $1\text{H}_{3\text{eq}}$), 1.88 – 1.83 (m, $2\text{H}_{1/8\text{eq}}$), 1.76 – 1.68 (m, $1\text{H}_{7\text{eq}}$), 1.69 – 1.64 (m, $1\text{H}_{6\text{eq}}$), 1.65 – 1.61 (m, $1\text{H}_{5\text{eq}}$), 1.43 (ddq, J = 12.7, 11.1, 6.4 Hz, 1H_{13}), 1.21 – 1.12 (m, $2\text{H}_{7\text{ax}/6\text{ax}}$), 1.12 – 1.07 (m, 1H_9), 1.07 (d, J = 6.3 Hz, 3H_{17}), 1.05 – 1.01 (m, $2\text{H}_{4/5\text{ax}}$), 0.91 (psd.q, J = 11.6 Hz, $1\text{H}_{3\text{ax}}$), 0.82 (tdd, J = 12.6, 11.3, 3.8 Hz, $1\text{H}_{8\text{ax}}$) ppm.

^{13}C -NMR (176.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 170.41 (C11 oder 12), 169.61 (C11 oder 12), 83.71 (C2), 56.57 (C16), 52.44 (C14 oder 15), 52.23 (C14 or 15), 50.73 (C10), 48.49 (C1), 44.57 (C9), 41.26 (C13), 39.97 (C4), 38.11 (C3), 34.46 (C5), 30.70 (C8), 26.74 (C7), 26.16 (C6), 15.75 (C17) ppm.

Tabelle 6-35 - Zusammenfassung der RDC-Daten von **51** für Probe SJ-K-E.

RDC	$^1D_{\text{CH}}$ (exp.) [Hz]	<div> <div>1R-13R-2R-4S-9R</div> <div>1R-13R-2S-4S-9R</div> <div>1R-13S-2R-4S-9R</div> <div>1R-13S-2S-4S-9R</div> </div>				
		$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]
C1-H1	8.48	±0.56	7.67	8.72	7.97	5.16
C2-H2	7.52	±0.26	7.84	7.49	7.72	6.79
C3-H3eq	-1.76	±0.64	-0.75	-0.83	-1.91	-5.22
C3-H3ax	9.63	±6.76	8.39	6.31	8.40	19.23
C4-H4	6.33	±8.48	7.99	8.89	6.63	9.45
C5-H5eq	-1.30	±0.80	-1.89	-1.56	-1.49	-0.33
C5-H5ax	11.83	±2.48	8.33	8.47	7.33	17.48
C6-H6eq	2.82	±2.13	2.83	2.36	5.36	-8.14
C6-H6ax	7.35	±2.33	8.13	9.58	4.64	5.54
C7-H7eq	-11.00	±1.47	-8.83	-9.42	-10.43	-2.52
C7-H7ax	7.83	±2.93	7.80	7.17	8.53	15.72
C8-H8eq	-2.03	±1.39	-3.22	-4.91	-0.10	0.05
C8-H8ax	9.40	±2.36	8.53	9.57	6.42	21.36
C9-H9	7.12	±2.10	8.08	8.71	7.51	11.97
C10-H10 ^(a)	-13.98	±0.23				
C13-H13eq	9.04	±0.98	8.07	8.70	8.82	4.61

C13-C17 ^(b)	-1.30	±0.49	0.11	-0.43	0.06	-1.67
Qualitätsfaktor Q			0.18	0.24	0.24	0.83
RMSD [Hz]			1.37	1.76	1.79	6.16
Konditionszahl			32.5	23.6	39.3	30.1

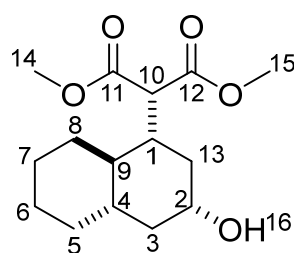
^(a)nicht für die RDC-Auswertung verwendet.

^(b)Errechnet aus der C-H-Kopplung der Methylgruppe C13-H13

Tabelle 6-36 - Fortsetzung von „Tabelle 6-35 - Zusammenfassung der RDC-Daten von **51** für Probe SJ-K-E.“.

RDC	¹ D _{CH} (exp.) [Hz]		1S-13R-2R- 4S-9R	1S-13R-2S- 4S-9R	1S-13S-2R- 4S-9R	1S-13S-2S- 4S-9R
			¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	¹ D _{CH} (calc.) [Hz]
C1-H1	8.48	±0.56	5.75	5.77	7.72	6.35
C2-H2	7.52	±0.26	7.86	6.72	7.59	6.97
C3-H3eq	-1.76	±0.64	2.74	-1.28	-0.10	-3.18
C3-H3ax	9.63	±6.76	1.20	9.61	0.16	-15.54
C4-H4	6.33	±8.48	8.69	14.31	9.59	-2.03
C5-H5eq	-1.30	±0.80	-2.32	-0.31	-2.54	0.80
C5-H5ax	11.83	±2.48	4.59	11.87	4.31	-3.19
C6-H6eq	2.82	±2.13	3.38	-16.75	6.64	5.90
C6-H6ax	7.35	±2.33	7.09	15.61	9.29	11.92
C7-H7eq	-11.00	±1.47	-7.74	3.31	-11.27	-9.82
C7-H7ax	7.83	±2.93	8.61	13.05	8.23	-1.30
C8-H8eq	-2.03	±1.39	-1.40	-0.03	-2.11	-4.38
C8-H8ax	9.40	±2.36	4.25	14.44	4.99	11.01
C9-H9	7.12	±2.10	7.25	11.78	6.14	-7.13
C10-H10 ^(a)	-13.98	±0.23				
C13-H13eq	9.04	±0.98	7.87	3.70	8.13	0.88
C13-H13ax	-1.30	±0.49	0.73	-0.33	1.23	2.32
Qualitätsfaktor Q			0.48	0.98	0.49	1.24
RMSD [Hz]			3.55	7.23	3.60	9.18
Konditionszahl			19.3	17.4	35.3	28.5

Analyt 54



^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.74 (s, $3\text{H}_{14\text{oder}15}$), 3.73 (s, $3\text{H}_{14\text{oder}15}$), 3.69 (d, J = 4.4 Hz, 1H_{10}), 3.65 (dddd, J = 11.1, 4.5 Hz, 1H_2), 1.99 (dddd, J = 12.1, 4.2, 2.7 Hz, $1\text{H}_{13\text{eq}}$), 1.93 – 1.85 (m, $2\text{H}_{1/3\text{eq}}$), 1.84 – 1.80 (m, $1\text{H}_{8\text{eq}}$), 1.78 – 1.73 (m, $1\text{H}_{7\text{eq}}$), 1.71 – 1.67 (m, $1\text{H}_{6\text{eq}}$), 1.65 – 1.61 (m, $1\text{H}_{5\text{eq}}$), 1.47 (psd.q, J = 12.1, $1\text{H}_{13\text{ax}}$), 1.25 (bs, 1H_{16}), 1.22 – 1.17 (m, $1\text{H}_{7\text{ax}}$), 1.10 – 0.99 (m, $3\text{H}_{5\text{ax}/4/3\text{ax}}$), 0.90 (dddd, J = 11.8, 10.9, 10.3, 5.3 Hz, 1H_9), 0.82 (dddd, J = 12.2, 3.7 Hz, $1\text{H}_{8\text{ax}}$) ppm.

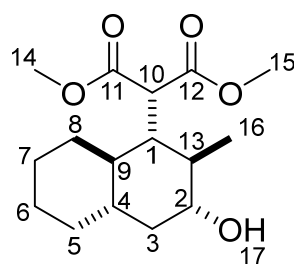
^{13}C -NMR (176.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 170.04 (C11 oder 12), 169.04 (C11 oder 12), 69.95 (C2), 52.61 (C10, 14 oder 15), 52.47 (C10, 14 oder 15), 52.28 (C10, 14 oder 15), 44.25 (C9), 43.23 (C3), 41.46 (C1), 40.89 (C4), 38.25 (C13), 34.10 (C5), 29.87 (C8), 26.61 (C7), 26.25 (C6).

Tabelle 6-37 - Zusammenfassung der RDC-Daten von **54** für Probe SJ-K-G.

RDC	$1D_{\text{CH}}$ (exp.)		$1R-2R-4S-9R$	$1R-2S-4S-9R$	$1S-2R-4S-9R$	$1S-2S-4S-9R$
	[Hz]		$1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]
C1-H1	21.49	± 3.36	22.30	14.25	7.47	0.54
C2-H2	21.12	± 1.71	21.61	-7.78	18.11	7.51
C3-H3eq	-5.60	± 0.73	-5.44	-5.95	-5.22	-9.20
C3-H3ax	20.67	± 1.48	20.61	19.89	12.33	6.33
C4-H4	22.62	± 2.30	21.63	18.44	24.85	19.52
C5-H5eq	-2.38	± 5.09	-6.67	-6.49	-5.52	-0.66
C5-H5ax	21.98	± 3.07	20.96	20.45	17.15	21.46
C6-H6eq	5.30	± 1.49	5.46	2.36	5.19	-2.60
C6-H6ax	-					
C7-H7eq	-20.06	± 1.02	-20.03	-13.90	-21.36	-22.54
C7-H7ax	-					
C8-H8eq	-7.44	± 1.37	-7.68	-13.96	-9.12	-5.46
C8-H8ax	17.82	± 3.67	20.50	22.51	23.44	34.90
C9-H9	20.16	± 2.32	21.62	18.33	19.97	16.33
C10-H10 ^(a)	-					
C13-H13eq	5.42	± 1.99	5.09	-7.54	17.90	6.27
C13-H13ax	21.92	± 0.97	21.54	20.17	20.82	18.71

Qualitätsfaktor Q	0.09	0.54	0.35	0.55
RMSD [Hz]	1.49	9.30	6.02	9.43
Konditionszahl	24.35	24.92	11.92	13.84

Analyt 55



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 3.78 (d, J = 2.3 Hz, 1H_{10}), 3.74 (s, $6\text{H}_{14/15}$), 3.28 – 3.21 (m, 1H_2), 1.90 – 1.82 (m, $3\text{H}_{3\text{eq}/1/8\text{eq}}$), 1.76 – 1.70 (m, $1\text{H}_{7\text{eq}}$), 1.68 – 1.61 (m, $2\text{H}_{6\text{eq}/5\text{eq}}$), 1.40 (ddq, J = 12.5, 9.7, 6.4 Hz, 2H_{13}), 1.25 (bs, 1H_{17}), 1.19 (m, $2\text{H}_{7\text{ax}/6\text{ax}}$), 1.13 – 0.99 (m, $7\text{H}_{4/16/9/3\text{ax}/5\text{ax}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (176.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 170.26 (C11 oder 12), 169.77 (C11 oder 12), 74.83 (C2), 52.44 (C14 oder 15), 52.31 (C14 oder 15), 50.59 (C10), 48.08 (C1), 44.61 (C9), 43.25 (C3), 43.13 (C13), 40.30 (C4), 34.30 (C5), 30.64 (C8), 26.75 (C7), 26.09 (C6), 15.65 (C16) ppm.

Tabelle 6-38 - Zusammenfassung der RDC-Daten von **55** für Probe SJ-K-H.

RDC	$^1D_{\text{CH}}$ (exp.) [Hz]	<div> <div>1R-13R-2R-4S-9R</div> <div>1R-13R-2S-4S-9R</div> <div>1R-13S-2R-4S-9R</div> <div>1R-13S-2S-4S-9R</div> </div>				
		$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ (calc.) [Hz]
C1-H1	27.33	±2.51	26.07	15.06	23.46	12.76
C2-H2	25.84	±1.30	26.82	13.08	27.23	10.57
C3-H3eq	-7.93	±0.80	-7.20	-6.30	-7.80	-8.29
C3-H3ax	27.10	±1.83	26.92	29.97	25.93	31.85
C4-H4	21.99	±9.06	26.52	21.21	24.48	20.67
C5-H5eq	-3.59	±2.10	-7.66	-7.07	-8.57	-4.62
C5-H5ax	26.80	±2.80	27.04	30.44	26.09	29.21
C6-H6eq	1.06	±7.38	1.56	-15.38	5.03	-21.10
C6-H6ax	31.77	±4.61	26.40	20.08	23.29	18.11
C7-H7eq	-20.63	±1.72	-20.35	0.51	-21.76	3.72
C7-H7ax	23.51	±5.39	26.92	20.00	28.08	24.44
C8-H8eq	-7.85	±1.60	-8.30	-12.88	-6.35	-6.63
C8-H8ax	26.96	±2.32	26.97	36.48	25.92	34.37
C9-H9	28.28	±3.49	26.59	22.67	26.68	21.48
C10-H10 ^(a)	-					
C13-H13eq	32.28	±7.38	26.83	24.02	9.09	-5.87
C13-C16 ^(b)	-0.10	±0.66	-0.17	-3.54	1.63	-0.55
Qualitätsfaktor Q			0.12	0.42	0.30	0.64

RMSD [Hz]	2.67	9.50	6.64	14.38
Konditionszahl	26.0	25.1	20.1	19.5

^(a)nicht für die RDC-Auswertung verwendet.

^(b)Errechnet aus der C-H-Kopplung der Methylgruppe C13-H13

Tabelle 6-39 - Fortsetzung von „Tabelle 6-38 - Zusammenfassung der RDC-Daten von **55** für Probe SJ-K-H.“.

RDC	¹ D _{CH} (exp.) [Hz]		1S-13R-2R- 4S-9R	1S-13R-2S- 4S-9R	1S-13S-2R- 4S-9R	1S-13S-2S- 4S-9R
			¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	¹ D _{CH} (calc.) [Hz]	¹ D _{CH} (calc.) [Hz]
C1-H1	27.33	±2.51	-2.71	-4.46	2.57	-5.77
C2-H2	25.84	±1.30	26.38	17.55	27.15	16.48
C3-H3eq	-7.93	±0.80	-4.72	-6.26	-4.94	-7.31
C3-H3ax	27.10	±1.83	24.50	21.09	20.88	17.89
C4-H4	21.99	±9.06	29.71	27.60	29.34	23.03
C5-H5eq	-3.59	±2.10	-5.83	-0.32	-7.41	-0.79
C5-H5ax	26.80	±2.80	27.06	31.35	24.94	29.08
C6-H6eq	1.06	±7.38	-1.22	-23.95	2.67	-19.89
C6-H6ax	31.77	±4.61	29.60	38.41	29.87	37.19
C7-H7eq	-20.63	±1.72	-21.20	-8.32	-22.52	-9.69
C7-H7ax	23.51	±5.39	29.33	26.08	29.10	22.88
C8-H8eq	-7.85	±1.60	-7.66	-4.76	-9.76	-3.47
C8-H8ax	26.96	±2.32	29.18	41.64	28.06	38.08
C9-H9	28.28	±3.49	28.10	24.43	26.82	18.49
C10-H10 ^(a)	-					
C13-H13eq	32.28	±7.38	23.61	-7.28	4.72	-31.30
C13-C16 ^(b)	-0.10	±0.66	0.19	0.79	3.10	3.77
Qualitätsfaktor Q			0.37	0.69	0.44	0.88
RMSD [Hz]			8.33	15.44	9.85	19.63
Konditionszahl			13.7	14.5	15.6	17.2

7. Ergänzende Daten

7.1. Verweis auf die Daten von Poly- γ -*p*-biphenylmethyl-glutamat als Alignment Medium

CHEMISTRY

A European Journal

Supporting Information

Poly- γ -*p*-Biphenylmethyl-Glutamate as Enantiodifferentiating Alignment Medium for NMR Spectroscopy with Temperature-Tunable Properties

Sharon Jeziorowski and Christina M. Thiele^{*[a]}

chem_201802921_sm_miscellaneous_information.pdf

Die vollständigen zusätzlichen Informationen zur dieser Veröffentlichung können unter folgendem Link abgerufen werden:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201802921>

bzw.:

https://onlinelibrary.wiley.com/action/downloadSupplement?doi=10.1002%2Fchem.201802921&file=chem201802921-sup-0001-misc_information.pdf

Stand: 01.05.19

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
A	Alignment-Tensor
AAM	engl. <i>activated monomer mechanism</i>
ATR	abgeschwächte Totalreflektion (engl. <i>Attenuated Total Reflection</i>)
ax	axial
B_0	Magnetfeld
b_{IS}	Dipol-Dipol-Kopplungskonstante
CD	Circulardicroismus
CLAP	engl. <i>Clean Anti Phase</i>
CLIP	engl. <i>Clean In Phase</i>
COSY	engl. <i>CORrelation SpectroscopY</i>
D	(residuale) dipolare Kopplungskonstante
d	deutert
d	Dublett
D_a	axiale Komponente des Orientierungstensors
D_{calc}	berechnete dipolare Kopplungen
D_{exp}	experimentell bestimmte dipolare Kopplungen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIDC	direkte Interpretation von dipolaren Kopplungen (engl. <i>direct interpretation of dipolar couplings</i>)
DMEA	Dimethylethanolamin
$\Delta \nu_Q$	Quadrupolaufspaltung
D_r	rhombische Komponente des Orientierungstensors
EA	Elementaranalyse
E. COSY	engl. <i>Exclusive Correlation SpectroscopY</i>
eq	equatorial
ESI-MS	engl. <i>ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry</i>
ϕ	Torsionswinkel
γ	gyromagnetisches Verhältnis
G-BIRD	engl. <i>Gradient - Bilinear Rotational Decoupling</i>
GDO	engl. <i>Generalized degree of order</i>
η	Signalverstärkung
h, \hbar	(reduziertes) Planksches Wirkungsquantum
\mathcal{H}_D	Hamilton-Operator der dipolaren Kopplung
HECADE	engl. <i>Heteronuclear Couplings from Ascii-Domain experiments with E.cosy-type cross peaks</i>
HETLOC	engl. <i>HETeronuclear LOng range Couplings</i>
HMBC	engl. <i>Heteronuclear MultiBond Correlation</i>
HSQC	engl. <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HT	engl. <i>High Tension</i>

INEPT	engl. <i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer</i>
IPC	Isopinocampheol
IR	Infrarot
J	skalare Kopplung
K_Q	Quadrupolkopplungskonstanten
LLC	flüssigkristalline Phasen (engl. <i>lyotropic liquid crystalline phases</i>)
m	Multipllett
μ_0	Permeabilität des Vakuums
MALDI	engl. <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i>
MC-LCP	engl. <i>main chain liquid crystal polymer</i>
MCST	engl. <i>Multi Conformer Single Tensor</i>
MD	engl. <i>Molecular Dynamics</i>
MFA	modell-freie Analyse (engl. <i>Model-Free Analysis</i>)
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NAM	engl. <i>normal amine mechanism</i>
NCA	N-Carboxyanhydrid
<i>n.b.</i>	nicht bestimmt
NMR	Kernmagnetischeresonanz (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOE(SY)	engl. <i>Nuclear Overhauser Effect (SpectroscopY)</i>
PAA	Polyacrylamid
PaCoA	partieller Konus mit invertiertem A-Ring
PaCoD	partieller Konus mit invertiertem D-Ring
PBLA	Poly- β -benzyl-L-aspartat
PBLG	Poly- γ -benzyl-L-glutamat
PBPMG (PBPMLG/PBPMDG)	Poly- γ -p-biphenylmethyl-glutamat (in D oder L-Konfiguration)
PCBL	Poly- γ -carboxybenzoyl-L-lysin
PDI	Polydispersionsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PELG	Poly- γ -ethyl-L-glutamat
PEO	Polyethylenoxid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPLA	Poly- β -phenyl-L-asparaginsäure
PSMBLG	Poly- γ -S-2-methylbutyl-L-glutamat
PSYCHE	engl. <i>Pure Shift Yielded by CHirp Excitation</i>
PSYCHEDELIC	engl. <i>Pure Shift Yielded by Chirp Excitation to DELiver Individual Couplings</i>
PVAc	Polyvinylacetat
Q	Kernquadrupolmoment
q	Quartett
q	Element der Energiefeldtensor
Q. E. COSY	engl. <i>quadrupolar E. COSY</i>
Q-Faktor	Qualitätsfaktor
$r_{(IS)}$	Abstand (zwischen Kern I und Kern S)
rt	Raumtemperatur

RCSA	residuale chemische Verschiebungsanisotropie (RCSA, engl. <i>residual chemical shift anisotropy</i>)
RDC, <i>D</i>	residuale dipolare Kopplungskonstante (engl. <i>Residual Dipolar Coupling</i>)
RMSD	mittlere quadratische Abweichung (engl. <i>root mean square deviation</i> , (engl. <i>root mean square deviation</i>))
ROE(SY)	engl. <i>Rotating frame nuclear Overhauser Effect (Spectroscopy)</i>
rpm	engl. <i>rounds per minute</i>
S	Saupe-Tensor
<i>S</i>	Orientierungsstärke
SAG	gestreckten oder gestauchten Polymergele (engl. <i>strain induced alignment in a gel</i>)
SC-LCP	engl. <i>Side Chain Liquid Crystal Polymer</i>
SCST	engl. <i>Single Conformer Single Tensor</i>
σ_{IS}	Kreuzrelaxationsrate zwischen Kern I und Kern S
SVD	Singulärwertzerlegung (engl. <i>Singular Value Decomposition</i>)
<i>T</i>	Gesamtkopplungskonstante
<i>t</i>	Triplett
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
t_c	Korrelationszeit
TCE	Tetrachlorethan
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOCSY	engl. <i>Total COrrrelation Spectroscopy</i>
TOF	engl. <i>Time Of Flight</i>
vol.	Volumen
ω	Larmorfrequenz
w/w	Gewicht pro Gewicht

Erklärungen

Sharon Jeziorowski

Ettesterstr. 22

64291 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 6.05.19

Sharon Jeziorowski

Sharon Jeziorowski
Ettesterstr. 22
64291 Darmstadt

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den 6.05.19

Sharon Jeziorowski

Literaturverzeichnis

- [1] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* **1946**, 69, 127-127.
- [2] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1946**, 69, 37-38.
- [3] G. Kummerlöwe, B. Luy, *CHAPTER 4 - Residual Dipolar Couplings for the Configurational and Conformational Analysis of Organic Molecules*, in *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Vol. Volume 68 (Ed.: A. W. Graham), Academic Press, **2009**, 193-232.
- [4] C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5673-5685.
- [5] R. R. Gil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7222-7224.
- [6] V. Schmidts, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, 55, 54-60.
- [7] G.-W. Li, H. Liu, F. Qiu, X.-J. Wang, X.-X. Lei, *Natural Products and Bioprospecting* **2018**, 8, 279-295.
- [8] Y. Liu, R. D. Cohen, G. E. Martin, R. T. Williamson, *J. Magn. Reson.* **2018**, 291, 63-72.
- [9] R. Berger, J. Courtieu, R. R. Gil, C. Griesinger, M. Köck, P. Lesot, B. Luy, D. Merlet, A. Navarro-Vazquez, M. Reggelin, U. M. Reinscheid, C. M. Thiele, M. Zweckstetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8388-8391.
- [10] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 2229-2246.
- [11] A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **1985**, 65, 355-360.
- [12] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 69, 185-189.
- [13] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093-2094.
- [14] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546-4553.
- [15] A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, J. Lee, C. D. Warren, R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 811-813.
- [16] P. Bützer, *Contergan, Thalidomid: Eine systemdynamische Analyse (Contergan, Thalidomide: A systemdynamic analysis)*, **2009**.
- [17] M. Karplus, D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 6-10.
- [18] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870-2871.
- [19] C. A. G. Haasnoot, F. De Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2783-2792.
- [20] D. H. Williams, N. S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2742-2743.
- [21] H. Günther, G. Jikeli, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 599-637.
- [22] R. Aydin, J. P. Loux, H. Günther, *Angew. Chem.* **1982**, 21, 449-449.
- [23] B. Coxon, *Carbohydr. Res.* **2007**, 342, 1044-1054.
- [24] R. Aydin, H. Günther, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 448-457.
- [25] V. F. Bystrov, Y. D. Gavrilov, V. N. Solkan, *J. Magn. Reson.* **1975**, 19, 123-129.
- [26] S. Berger, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 14, 65-68.

-
-
- [27] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, 92, 411-415.
- [28] T. R. Carver, C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **1953**, 92, 212-213.
- [29] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, 2. ed., Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [30] B. Vögeli, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2014**, 78, 1-46.
- [31] T. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Vol. 27, 2. ed., Elsevier, **2009**.
- [32] M. H. Levitt, *Spin dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2.ed. ed., Wiley, Chichester, **2008**.
- [33] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2004**, 21A, 10-21.
- [34] C. M. Thiele, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2007**, 30A, 65-80.
- [35] E. E. Burnell, C. A. De Lange, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 76, 268-272.
- [36] E. E. Burnell, *J. Magn. Reson.* **1980**, 39, 461-480.
- [37] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **1980**, 41, 19-29.
- [38] J. Yan, A. D. Kline, H. Mo, M. J. Shapiro, E. R. Zartler, *J. Org. Chem* **2003**, 68, 1786-1795.
- [39] C. Aroulanda, V. Boucard, F. Guibé, J. Courtieu, D. Merlet, *Chem.—Eur. J.* **2003**, 9, 4503.
- [40] A. Saupe, G. Englert, *Physical Review Letters* **1963**, 11, 462-464.
- [41] A. Saupe, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part A - Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **1964**, A 19, 161-171.
- [42] N. Tjandra, A. Bax, *Science* **1997**, 278, 1111-1114.
- [43] J. A. Losonczi, M. Andrec, M. W. F. Fischer, J. H. Prestegard, *J. Magn. Reson.* **1999**, 138, 334-342.
- [44] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6836-6837.
- [45] S. Sýkora, J. Volt, H. Bösiger, P. Diehl, *J. Mag. Reson.* **1979**, 36, 53-60.
- [46] K. Chen, N. Tjandra, *The Use of Residual Dipolar Coupling in Studying Proteins by NMR*, in *NMR of Proteins and Small Biomolecules* (Ed.: G. Zhu), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [47] A. Bax, *Protein Sci.* **2003**, 12, 1-16.
- [48] G. Kummerlöwe, B. Luy, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2009**, 68, 193-232.
- [49] R. Berger, C. Fischer, M. Klessinger, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7157-7167.
- [50] V. Schmidts, *Entwicklung einer Auswertungssoftware zur Anwendung Residualer Dipolarer Kopplungen in der organischen Strukturaufklärung*, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt **2013**.

-
- [51] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Boettcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevansson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6708-6712.
- [52] H. Sun, U. M. Reinscheid, E. L. Whitson, E. J. d'Auvergne, C. M. Ireland, A. Navarro-Vazquez, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14629-14636.
- [53] J. Sass, F. Cordier, A. Hoffmann, M. Rogowski, A. Cousin, J. G. Omichinski, H. Löwen, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2047-2055.
- [54] N. C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8334-8338.
- [55] M. Schwab, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14373-14377.
- [56] J. Meiler, J. J. Prompers, W. Peti, C. Griesinger, R. Bruschweiler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6098-6107.
- [57] W. Peti, J. Meiler, R. Bruschweiler, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5822-5833.
- [58] J. R. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12020-12030.
- [59] K. Ruan, J. R. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15032-15033.
- [60] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13918-13930.
- [61] J. Rettig, *Messung eines vollständigen RDC-Datensatzes von Isopinocampheol*, Bachelorarbeit (unveröffentlicht), Technische Universität Darmstadt **2018**.
- [62] P. P. Man, *Quadrupole Couplings in Nuclear Magnetic Resonance, General*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [63] M. Sarfati, P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, *Chem. Commun.* **2000**, 2069-2081.
- [64] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 327-336.
- [65] G. Kummerlöwe, S. L. Grage, C. M. Thiele, I. Kuprov, A. S. Ulrich, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2011**, *209*, 19-30.
- [66] Y. Z. Liu, R. D. Cohen, K. R. Gustafson, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4254-4257.
- [67] F. Hallwass, M. Schmidt, H. Sun, A. Mazur, G. Kummerlöwe, B. Luy, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9487-9490.
- [68] N. Nath, M. Schmidt, R. R. Gil, R. T. Williamson, G. E. Martin, A. Navarro-Vazquez, C. Griesinger, Y. Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9548-9556.
- [69] N. Nath, E. J. d'Auvergne, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12706-12710.
- [70] Y. Liu, A. Navarro-Vázquez, R. R. Gil, C. Griesinger, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Nat. Protoc.* **2019**, *14*, 217-247.
- [71] X.-C. Su, G. Otting, *J. Biomol. NMR* **2010**, *46*, 101-112.
- [72] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Concepts Magn. Reson.* **2002**, *14*, 259-286.
- [73] A. A. Bothner-By, *Magnetic Field Induced Alignment of Molecules*, in *eMagRes*, **2007**.

-
- [74] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1092-1094.
- [75] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575-581.
- [76] H.-J. Sass, G. Musco, S. J. Stahl, P. T. Wingfield, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2000**, *18*, 303-309.
- [77] R. Tycko, F. J. Blanco, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9340-9341.
- [78] R. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 840-848.
- [79] M. E. García, S. R. Woodruff, E. Helleman, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 206-209.
- [80] J. C. Freudenberger, S. Knör, K. Kobzar, D. Heckmann, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 423-426.
- [81] C. Merle, G. Kummerlöwe, J. C. Freudenberger, F. Halbach, W. Stöwer, C. L. v. Gostomski, J. Höpfner, T. Beskers, M. Wilhelm, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 10309-10312.
- [82] H. Toriumi, B. Deloche, J. Herz, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1985**, *18*, 304-305.
- [83] J. C. Freudenberger, P. Spittler, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14690-14691.
- [84] Y. E. Moskalenko, V. Bagutski, C. M. Thiele, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 95-98.
- [85] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3145-3147.
- [86] G. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12192-12195.
- [87] U. Eliav, G. Navon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15956-15957.
- [88] M. Schmidt, H. Sun, A. Leonov, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, 38-44.
- [89] B. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6459-6465.
- [90] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Mueller, W. A. Bub, D. J. Philp, A. M. Torres, *J. Magn. Reson.* **2006**, *180*, 256-265.
- [91] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7087-7089.
- [92] G. Kummerlöwe, F. Halbach, B. Laufer, B. Luy, *Precise Measurement of RDCs in Water and DMSO Based Gels Using a Silicone Rubber Tube for Tunable Stretching*, Vol. 2, **2008**.
- [93] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen Entwicklung Anwendung*, 1. ed., Steinkopff-Verlag Heidelberg, **1999**.
- [94] G. R. Luckhurst, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1968**, *22*, 179-198.
- [95] R. Y. Dong, *Advances in NMR Studies of Liquid Crystals*, in *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Vol. 53, Academic Press, **2004**, 67-155.

-
- [96] S. Jeziorowski, *Studien zu Polyphosphazenen als potentielle Alignment-Medien*, Masterarbeit (unveröffentlicht), Technische Universität Darmstadt **2015**.
- [97] J. A. Losonczi, J. H. Prestegard, *J. Biomol. NMR* **1998**, *12*, 447-451.
- [98] M. Ottiger, A. Bax, *J. Biomol. NMR* **1998**, *12*, 361-372.
- [99] S. Cavagnero, H. J. Dyson, P. E. Wright, *J. Biomol. NMR* **1999**, *13*, 387-391.
- [100] M. Ottiger, A. Bax, *J. Biomol. NMR* **1999**, *13*, 187-191.
- [101] M. Rückert, G. Otting, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7793-7797.
- [102] G. M. Clore, M. R. Starich, A. M. Gronenborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10571-10572.
- [103] M. R. Hansen, L. Mueller, A. Pardi, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 1065-1074.
- [104] M. R. Hansen, P. Hanson, A. Pardi, *Filamentous bacteriophage for aligning RNA, DNA, and proteins for measurement of nuclear magnetic resonance dipolar coupling interactions*, in *Methods In Enzymology; RNA-Ligand Interactions Part A*, Vol. 317, **2000**, 220-240.
- [105] M. Zweckstetter, A. Bax, *J. Biomol. NMR* **2001**, *20*, 365-377.
- [106] M. E. Di Pietro, G. Celebre, G. De Luca, *J. Magn. Reson.* **2016**, *267*, 63-67.
- [107] P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4493-4494.
- [108] K. Czarniecka, E. T. Samulski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *63*, 205-214.
- [109] A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Pechine, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9652-9656.
- [110] M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Chem. Commun.* **2000**, *0*, 1113-1114.
- [111] A. Marx, C. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 254-260.
- [112] C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281-287.
- [113] C. M. Thiele, *J. Org. Chem* **2004**, *69*, 7403-7413.
- [114] S. Hansmann, T. Larem, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1324-1329.
- [115] S. Hansmann, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9114-9121.
- [116] M. Schwab, D. Herold, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14576-14584.
- [117] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [118] G.-W. Li, J.-M. Cao, W. Zong, L. Hu, M.-L. Hu, X. Lei, H. Sun, R. X. Tan, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7653-7656.
- [119] M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 241-243.
- [120] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8459-8463.
- [121] A. Krupp, *Phenylalanine-based polyarylacetylenes as enantiomer-differentiating alignment media*, Darmstadt **2012**.

-
- [122] A. Krupp, *Helikal-chirale Poly(phenylacetylene) als Alignment-Medien zur Anwendung in der RDC basierten Strukturanalytik*, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt **2015**.
- [123] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11471-11474.
- [124] K. Knoll, M. Leyendecker, C. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 720-727.
- [125] E. Troche-Pesqueira, M.-M. Cid, A. Navarro-Vazquez, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 1957-1965.
- [126] X. Lei, F. Qiu, H. Sun, L. Bai, W.-X. Wang, W. Xiang, H. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12857-12861.
- [127] X. Lei, Z. Xu, H. Sun, S. Wang, C. Griesinger, L. Peng, C. Gao, R. X. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11280-11283.
- [128] W. Zong, G.-W. Li, J.-M. Cao, X. Lei, M.-L. Hu, H. Sun, C. Griesinger, R. X. Tan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 3690-3693.
- [129] M. Panar, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3880-3882.
- [130] J. Courtieu, Lesot, P. , Meddour, A. , Merlet, D. and Aroulanda, C., *Chiral Discrimination using Chiral Ordering Agents*, in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [131] P. Lesot, C. Aroulanda, H. Zimmermann, Z. Luz, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2330-2375.
- [132] D. Merlet, J. W. Emsley, P. Lesot, J. Courtieu, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6890.
- [133] I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J. M. Péchiné, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6520.
- [134] P. Lesot, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, *Tetrahedron-Asymmetry* **1998**, *9*, 1871-1881.
- [135] P. Lesot, M. Sarfati, J. Courtieu, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1724-1745.
- [136] P. Lesot, O. Lafon, C. Aroulanda, R. Y. Dong, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4082-4092.
- [137] A. Marx, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 734-740.
- [138] T. Yamazaki, A. Abe, *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1987**, *19*, 777-780.
- [139] A. Abe, T. Yamazaki, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2138-2145.
- [140] A. Abe, T. Yamazaki, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2145-2149.
- [141] A. Abe, S. Okamoto, N. Kimura, K. Tamura, H. Onigawara, J. Watanabe, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 54-56.
- [142] S. Okamoto, H. Furuya, A. Abe, *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1995**, *27*, 746-756.
- [143] A. Abe, H. Furuya, S. Okamoto, *Peptide Science* **1997**, *43*, 405-412.
- [144] J. F. Yan, G. Vanderkooi, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2713-2726.
- [145] T. Ooi, R. A. Scott, Vanderko, G. H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4410-4426.
- [146] C. Griesinger, O. W. Sorensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1987**, *75*, 474-492.

-
- [147] C. Griesinger, O. W. Sorensen, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6837-6852.
- [148] C. Griesinger, O. W. Sorensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6394-6396.
- [149] L. Mueller, *J. Mag. Reson.* **1987**, *72*, 191-196.
- [150] P. Tzvetkova, B. Luy, *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 351-357.
- [151] D. Sinnaeve, M. Foroozandeh, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1090-1093.
- [152] A. Fredi, P. Nolis, T. Parella, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 525-529.
- [153] D. Sinnaeve, M. E. D. Pietro, J. Ilgen, V. Schmidts, C. Thiele, B. Luy, in *Manuskript in Vorbereitung*, **2019**.
- [154] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314-322.
- [155] L. Castañar, E. Sistaré, A. Virgili, R. T. Williamson, T. Parella, *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 115-119.
- [156] K. Fehér, S. Berger, K. E. Kövér, *J. Magn. Reson.* **2003**, *163*, 340-346.
- [157] A. Meissner, O. W. Sorensen, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 49-52.
- [158] M. Kurz, P. Schmieder, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1329-1331.
- [159] D. Uhrin, G. Batta, V. J. Hruby, P. N. Barlow, K. E. Kövér, *J. Magn. Reson.* **1998**, *130*, 155-161.
- [160] W. Koźmiński, D. Nanz, *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 383-392.
- [161] J. Saurí, P. Nolis, L. Castañar, A. Virgili, T. Parella, *J. Magn. Reson.* **2012**, *224*, 101-106.
- [162] O. Lafon, P. Lesot, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 219.
- [163] C. Aroulanda, V. Boucard, F. Guibe, J. Courtieu, D. Merlet, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4536-4539.
- [164] V. Schmidts, M. Fredersdorf, T. Luebken, A. Porzel, N. Arnold, L. Wessjohann, C. M. Thiele, *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 839-844.
- [165] E. R. Blout, C. Deloze, S. M. Bloom, G. D. Fasman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3787-3789.
- [166] C. H. Bamford, W. E. Hanby, F. Happey, *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences* **1951**, *205*, 30-47.
- [167] A. Elliott, E. J. Ambrose, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 246-251.
- [168] H. Toriumi, N. Saso, Y. Yasumoto, S. Sasaki, I. Uematsu, *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1979**, *11*, 977-981.
- [169] T. J. Deming, *Polypeptide and Polypeptide Hybrid Copolymer Synthesis via NCA Polymerization*, in *Peptide Hybrid Polymers* (Eds.: H.-A. Klok, H. Schlaad), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, 1-18.

-
- [170] H. Lu, J. Wang, Z. Song, L. Yin, Y. Zhang, H. Tang, C. Tu, Y. Lin, J. Cheng, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 139-155.
- [171] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, G. Sakellariou, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5528-5578.
- [172] H. Leuchs, W. Geiger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1908**, 41, 1721-1726.
- [173] H. Leuchs, W. Manasse, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, 40, 3235-3249.
- [174] H. Leuchs, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1906**, 39, 857-861.
- [175] M. Oya, R. Katakai, H. Nakai, Y. Iwakura, *Chem. Lett.* **1973**, 1143-1144.
- [176] W. H. Daly, D. Poche, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5859-5862.
- [177] F. Fuchs, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1922**, 55, 2943-2943.
- [178] A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3213-3217.
- [179] W. D. Fuller, M. S. Verlander, M. Goodman, *Biopolymers* **1976**, 15, 1869-1871.
- [180] H. Block, *Poly(γ -benzyl-L-glutamate) and other glutamic acid containing polymers*, Gordon and Breach, New York, **1983**.
- [181] H. R. Kricheldorf, *Synthesis and Characterization of NCAs, in α -Aminoacid-N-Carboxy-Anhydrides and Related Heterocycles: Syntheses, Properties, Peptide Synthesis, Polymerization* (Ed.: H. R. Kricheldorf), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1987**, 3-58.
- [182] D. S. Poche, M. J. Moore, J. L. Bowles, *Synth. Commun.* **1999**, 29, 843-854.
- [183] R. Katakai, Y. Iizuka, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 715-716.
- [184] B. Sullivan, K. N. Sill, *Synth. Commun.* **2017**, 47, 53-61.
- [185] J. R. Kramer, T. J. Deming, *Biomacromolecules* **2010**, 11, 3668-3672.
- [186] C. H. Bamford, H. Block, *Journal of the Chemical Society* **1961**, 4992-4995.
- [187] E. Peggion, M. Terbojevich, A. Cosani, Colombin.C, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3630-3632.
- [188] M. Goodman, J. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3627-3630.
- [189] D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, *Journal of the Chemical Society* **1956**, 381-387.
- [190] C. H. Bamford, H. Block, *Journal of the Chemical Society* **1961**, 4989-4991.
- [191] E. Peggion, A. Cosani, A. M. Mattucci, E. Scoffone, *Biopolymers* **1964**, 2, 69-78.
- [192] W. Zhao, Y. Gnanou, N. Hadjichristidis, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 6193-6201.
- [193] T. J. Deming, *Nature* **1997**, 390, 386-389.
- [194] T. J. Deming, S. A. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5710-5717.
- [195] T. J. Deming, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 786-808.

-
- [196] A. M. Donald, A. H. Windle, S. Hanna, *Liquid Crystalline Polymers*, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [197] J. Watanabe, T. Tominaga, *Macromolecules* **1993**, 26, 4032-4036.
- [198] J. Watanabe, Y. Fukuda, R. Gehani, I. Uematsu, *Macromolecules* **1984**, 17, 1004-1009.
- [199] J. Watanabe, H. Ono, I. Uematsu, A. Abe, *Macromolecules* **1985**, 18, 2141-2148.
- [200] K. Hanabusa, M. Sato, H. Shirai, K. Takemoto, E. Iizuka, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **1984**, 22, 559-564.
- [201] K. E. Schaefer, P. Keller, T. J. Deming, *Macromolecules* **2006**, 39, 19-22.
- [202] C. Guillermain, B. Gallot, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1346-1356.
- [203] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1978**, 179, 273-276.
- [204] J. Feijen, W. L. Sederel, K. de Groot, A. C. de Visser, A. Bantjes, *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 3193-3206.
- [205] S. Yue, G. C. Berry, M. M. Green, *Macromolecules* **1996**, 29, 6175-6182.
- [206] M. P. Reidy, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, 23, 4225-4234.
- [207] M. Sisido, M. P. Reidy, M. M. Green, *Macromolecules* **1991**, 24, 6860-6862.
- [208] C. S. Lancefield, A. M. Z. Slawin, N. J. Westwood, T. Lebl, *Magn. Reson. Chem.* **2015**, 53, 467-475.
- [209] G. Gray, *Journal de Physique Colloques* **1975**, 36, 337-347.
- [210] G. W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 393-401.
- [211] K. Kratzat, *Lyotrope polymere Flüssigkristalle, in Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen Entwicklung Anwendung* (Ed.: H. Stegemeyer), Steinkopff, Heidelberg, **1999**, 59-106.
- [212] E. L. Foletto, A. Valentini, L. F. D. Probst, L. M. Porto, *Latin American Applied Research* **2002**, 32, 141-144.
- [213] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7013-7019.
- [214] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, 37, 205-211.
- [215] P. Papadopoulos, G. Floudas, H. A. Klok, I. Schnell, T. Pakula, *Biomacromolecules* **2004**, 5, 81-91.
- [216] S. Jeziorowski, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15631-15637.
- [217] D. Schirra, *Untersuchung zur Synthese von deuterierten Homopolyglutamaten*, Masterarbeit (unveröffentlicht), Technische Universität Darmstadt **2018**.
- [218] R. W. Duke, D. B. DuPré, W. A. Hines, E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3094-3101.
- [219] S. M. M. Knapp, S. E. Shaner, D. Kim, D. Y. Shopov, J. A. Tendler, D. M. Pudalov, A. R. Chianese, *Organometallics* **2014**, 33, 473-484.

-
- [220] A. Del Zotto, F. Amoroso, W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 110-116.
- [221] C. D. Gutsche, *Calixarenes - An Introduction*, 2nd ed., RSCPublishing, Cambridge, **2008**.
- [222] M. Tichotová, *Thiacalix[4]arene phenoxanthiines: study of constitution, conformation and enantiodiscrimination*, (Forschungsbericht (unveröffentlicht), in Zusammenarbeit der Technischen Universität Darmstadt und der UCT Prague), **2018**.
- [223] E. Stempel, S. Jeziorowski, T. Tautz, C. Thiele, M. Kalesse, in *Manuskript in Vorbereitung*, **2019**.
- [224] L. Verdier, P. Sakhaei, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **2003**, 163, 353-359.
- [225] T. Landovský, M. Tichotová, L. Vrzal, J. Budka, V. Eigner, H. Dvořáková, P. Lhoták, *Tetrahedron* **2018**, 74, 902-907.
- [226] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [227] Q. Luo, Y. Li, L. Pan, L. Song, J. Yang, L. Wu, S. Lu, *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 8888-8899.
- [228] J. Feijen, W. L. Sederel, K. d. Groot, A. C. d. Visser, A. Bantjes, *Die Makromolekulare Chemie* **1974**, 175, 3193-3206.
- [229] T. Montag, *Quervernetzte und funktionalisierte Polypeptide als Orientierungsmedien in der NMR-Spektroskopie*, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt **2013**.
- [230] C. M. Thiele, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* **2012**, 216, 134-143.
- [231] G. Kummerlöwe, S. Schmitt, B. Luy, *The Open Spectrosc. J.* **2010**, 4, 16 - 27.

Zusätzliche Daten

zu

Synthese und Anwendung neuer Alignmentmedien für
die Strukturaufklärung in der NMR-Spektroskopie auf
Basis von Homopolyglutamaten mit mesogenen
Seitenketten

Dissertation von

Sharon Jeziorowski

Strukturkoordinaten der Decaline

1. Analyt 50

1.1 1R-2R-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

47

C7	-3.944512	-1.166810	-0.076394
C6	-4.005249	-2.013959	1.198746
C5	-2.645272	-2.673616	1.454748
C4	-1.527718	-1.620490	1.557485
C9	-1.448073	-0.748175	0.283759
C8	-2.828148	-0.115877	0.011743
C3	-0.183297	-2.304913	1.853455
C2	0.951154	-1.287188	1.988121
C13	1.021120	-0.456378	0.705298
C1	-0.302652	0.287941	0.424548
C10	-0.157607	1.271084	-0.765139
O22	2.138574	-2.000850	2.215547
C16	3.198742	-1.208926	2.707646
C11	0.210053	0.549410	-2.062958
C12	0.703572	2.506969	-0.472800
O20	0.706087	3.334018	-1.557950
O21	1.287929	2.728991	0.564587
C15	1.465447	4.515125	-1.463972
O18	1.560848	0.533073	-2.236761
O19	-0.598842	0.067681	-2.825261
C14	2.052356	-0.117925	-3.382967
H7eq	-4.928195	-0.665655	-0.243418
H7ax	-3.761865	-1.830569	-0.955129
H6ax	-4.280893	-1.368400	2.066196
H6eq	-4.797616	-2.794287	1.102372
H5eq	-2.697069	-3.270685	2.396344
H5ax	-2.415307	-3.384793	0.626636
H4	-1.769527	-0.953006	2.422325
H9	-1.207070	-1.419400	-0.576588
H8ax	-3.066370	0.614884	0.820073
H8eq	-2.830667	0.441612	-0.953132
H3ax	0.054878	-3.023613	1.034134
H3eq	-0.262273	-2.898003	2.795858
H2	0.739153	-0.633028	2.866675
H13eq	1.852946	0.277902	0.771359
H13ax	1.261584	-1.136605	-0.144359
H1	-0.547571	0.907002	1.324451
H10	-1.155579	1.739102	-0.944477
H16a	4.056131	-1.885590	2.921866
H16b	3.528403	-0.466948	1.949997
H16c	2.904410	-0.704829	3.654451
H15a	1.366852	5.062852	-2.427666
H15b	1.073707	5.157905	-0.644097
H15c	2.538268	4.267269	-1.300951
H14a	3.162796	-0.046992	-3.366548
H14b	1.761090	-1.192078	-3.365718
H14c	1.673611	0.385603	-4.300466

1.2 1R-2S-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

47

C7	-3.978594	-0.300772	-0.381750
C6	-4.252662	-1.573297	0.426359
C5	-3.079223	-2.549459	0.282280
C4	-1.757921	-1.898114	0.728405
C9	-1.459664	-0.610780	-0.074844
C8	-2.657159	0.353446	0.047998
C3	-0.606847	-2.913516	0.621668
C2	0.725322	-2.310288	1.073395
C13	0.997235	-1.057780	0.236760
C1	-0.109707	0.009364	0.375310
C10	0.275016	1.325306	-0.348004
O22	0.644066	-2.047478	2.449428
C16	1.873034	-1.686557	3.041418
C11	0.476506	1.120270	-1.850436
C12	1.402303	2.122615	0.320820
O20	1.572417	3.310088	-0.329562
O21	2.045623	1.766309	1.282862
C15	2.586890	4.162659	0.144131
O18	1.788969	0.886353	-2.129663
O19	-0.414028	1.168674	-2.670278
C14	2.129217	0.669459	-3.477440
H7eq	-4.821760	0.419085	-0.249069
H7ax	-3.932156	-0.553625	-1.468074
H6ax	-4.396055	-1.311726	1.501648
H6eq	-5.196637	-2.054157	0.074628
H5eq	-3.282227	-3.461443	0.892942
H5ax	-2.996092	-2.877308	-0.780725
H4	-1.872154	-1.615446	1.804602
H9	-1.366740	-0.898639	-1.150713
H8ax	-2.740623	0.707635	1.102371
H8eq	-2.516835	1.252627	-0.594914
H3ax	-0.519086	-3.260191	-0.435287
H3eq	-0.834180	-3.816512	1.236837
H2	1.527269	-3.069778	0.903341
H13eq	2.001264	-0.645571	0.475404
H13ax	1.064408	-1.372503	-0.831355
H1	-0.220605	0.264846	1.458597
H10	-0.584302	2.031302	-0.246327
H16a	1.714488	-1.625004	4.141346
H16b	2.649074	-2.456915	2.838630
H16c	2.203632	-0.686937	2.689194
H15a	2.595613	5.072760	-0.496235
H15b	2.373858	4.464637	1.193993
H15c	3.576473	3.659272	0.064846
H14a	3.226420	0.490847	-3.528512
H14b	1.600774	-0.230701	-3.863957
H14c	1.883235	1.570000	-4.083513

1.3 1S-2R-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

47

C7	-3.608243	0.516060	-1.381855
C6	-4.071612	-0.574261	-0.407331
C5	-3.131229	-1.784566	-0.472958
C4	-1.668446	-1.392902	-0.185764
C9	-1.200020	-0.264393	-1.127277
C8	-2.165021	0.931818	-1.063706
C3	-0.763247	-2.631306	-0.310480
C2	0.717556	-2.295064	-0.119932
C13	1.114498	-1.206449	-1.120658
C1	0.297552	0.095678	-0.934729
C10	0.663013	0.839795	0.381069
O22	1.454595	-3.474743	-0.312489
C16	2.763623	-3.421148	0.215028
C11	2.180456	0.928702	0.620465
C12	0.101371	2.260185	0.512384
O20	0.353980	2.999607	-0.600940
O21	-0.472597	2.656873	1.502419
C15	-0.108252	4.328660	-0.604582
O18	2.659891	0.589863	1.853558
O19	2.921558	1.264786	-0.281098
C14	1.829204	0.331158	2.958095
H7eq	-4.285009	1.401138	-1.310195
H7ax	-3.671833	0.139099	-2.430086
H6ax	-4.086950	-0.168453	0.632093
H6eq	-5.114473	-0.886807	-0.654048
H5eq	-3.468532	-2.557335	0.258426
H5ax	-3.203992	-2.242652	-1.487793
H4	-1.619032	-1.022661	0.867137
H9	-1.292181	-0.669348	-2.168662
H8ax	-2.162480	1.369966	-0.040427
H8eq	-1.843558	1.723159	-1.781424
H3ax	-0.902612	-3.089698	-1.318217
H3eq	-1.072933	-3.397661	0.439772
H2	0.863765	-1.946597	0.927448
H13ax	0.957040	-1.598101	-2.154086
H13eq	2.202007	-0.988741	-1.063186
H1	0.587314	0.768084	-1.782209
H10	0.183087	0.245474	1.185777
H16a	3.237132	-4.414811	0.050230
H16b	3.375590	-2.655607	-0.306845
H16c	2.735678	-3.222280	1.309293
H15a	-1.216816	4.347378	-0.504786
H15b	0.377485	4.905275	0.214210
H15c	0.171275	4.784752	-1.580345
H14a	1.325358	-0.654036	2.848453
H14b	2.479454	0.276140	3.859849
H14c	1.108418	1.162547	3.113766

1.4 1S-2S-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

47

C7	-3.743203	-0.085643	-1.062589
C6	-3.949838	-1.229795	-0.063198
C5	-2.912386	-2.328139	-0.318468
C4	-1.456960	-1.815993	-0.245765
C9	-1.231829	-0.568850	-1.120328
C8	-2.329993	0.485117	-0.892868
C3	-0.521885	-2.958397	-0.682662
C2	0.944833	-2.583360	-0.896142
C13	1.211442	-1.154311	-1.389957
C1	0.217941	-0.025989	-1.004168
C10	0.605428	0.735831	0.291635
O22	1.796066	-3.040061	0.123807
C16	1.662884	-2.405100	1.370318
C11	2.074787	1.182204	0.335387
C12	-0.204899	1.994471	0.618147
O20	-0.157205	2.879377	-0.414685
O21	-0.781152	2.174764	1.668834
C15	-0.854151	4.090812	-0.251757
O18	2.529489	1.189892	1.619497
O19	2.727027	1.496957	-0.635696
C14	3.864322	1.585740	1.823798
H7eq	-4.502981	0.713210	-0.885898
H7ax	-3.886413	-0.451783	-2.106408
H6ax	-3.850301	-0.851437	0.981615
H6eq	-4.981208	-1.644268	-0.166939
H5eq	-3.057870	-3.155864	0.416332
H5ax	-3.112870	-2.755268	-1.329952
H4	-1.252636	-1.532878	0.813508
H9	-1.363470	-0.907581	-2.181011
H8ax	-2.276529	0.871222	0.148209
H8eq	-2.190949	1.342811	-1.592737
H3ax	-0.909915	-3.332040	-1.662542
H3eq	-0.610483	-3.821199	0.018078
H2	1.283235	-3.243767	-1.744468
H13eq	1.166082	-1.202089	-2.508746
H13ax	2.269022	-0.882474	-1.181556
H1	0.312261	0.753237	-1.806602
H10	0.425848	0.035591	1.138609
H16a	0.605631	-2.383364	1.704358
H16b	2.249061	-2.989929	2.114072
H16c	2.110240	-1.392874	1.322117
H15a	-1.939419	3.890109	-0.106631
H15b	-0.434174	4.661558	0.606535
H15c	-0.721467	4.688905	-1.180715
H14a	4.072861	1.534341	2.915690
H14b	4.553691	0.890737	1.293938
H14c	4.009648	2.634153	1.479402

1.5 1R-2R-4S-9R-Konfiguration (DFT),

47

Coordinates from ORCA-job accopt-1R2R

C7	-3.94365510638887	-1.13131286810433	-0.08082387715401
C6	-4.01642339944195	-1.97989707920741	1.18589051182610
C5	-2.66737946893363	-2.63066721075689	1.47849293955078
C4	-1.53565868789449	-1.60352715724352	1.56206544339503
C9	-1.45775929111707	-0.74657464726410	0.28175420436691
C8	-2.81750682898524	-0.09969373168572	-0.00480400702205
C3	-0.20402701806899	-2.28432597679500	1.87584658733466
C2	0.93480625443071	-1.28681625922872	1.96822519428252
C13	1.01985877350337	-0.46263780304091	0.68783059227091
C1	-0.30093068279017	0.26532014978890	0.41075501870079
C10	-0.18903948329709	1.23114125792863	-0.79386200780510
O22	2.13017147691796	-2.01771894625596	2.21934302918923
C16	3.21083054538963	-1.23357220308541	2.67905672797765
C11	0.26368892196242	0.50889099663308	-2.05178656259791
C12	0.67564565179138	2.44751263235690	-0.50001302557415
O20	0.59289351202979	3.32601634807024	-1.51621017051885
O21	1.31885782413511	2.64474557021959	0.49761259049680
C15	1.40702639243246	4.50271153858821	-1.39785638564972
O18	1.58869060899473	0.61338137642383	-2.24668961983248
O19	-0.46964547611635	-0.12208059792492	-2.76892230522461
C14	2.11296980606019	-0.08084254525082	-3.38944166656289
H7eq	-4.89658137190690	-0.62906198672623	-0.26119292549791
H7ax	-3.76744509288687	-1.78375450640233	-0.94213857415473
H6ax	-4.30193368589912	-1.34473741513962	2.03147884007781
H6eq	-4.79335835057744	-2.74176396168653	1.09093806639580
H5eq	-2.71026390083704	-3.19897091009007	2.41099307540536
H5ax	-2.43193614519037	-3.35037749177256	0.68653032900068
H4	-1.77061838022117	-0.91978396627264	2.39013166533875
H9	-1.22769396789905	-1.41900985535330	-0.55288709744200
H8ax	-3.04136446718256	0.62895365242258	0.78399475811366
H8eq	-2.78588898413039	0.44919606840524	-0.94586934143933
H3ax	0.03536094806551	-3.00654421742565	1.08899896633115
H3eq	-0.27620769141911	-2.84480574818107	2.81003618766449
H2	0.75447603337145	-0.60791727125684	2.81576810370966
H13eq	1.82953170551023	0.25946768010298	0.75015632390972
H13ax	1.24857256253560	-1.14812330598578	-0.13321538640597
H1	-0.51651847617482	0.90748013992526	1.27074908463924
H10	-1.17804314720220	1.61998743132693	-1.03060386868209
H16a	4.01966043548537	-1.91853847470448	2.92678527364570
H16b	3.56743114622722	-0.52893139396203	1.92118412919164
H16c	2.93572521318877	-0.66625608037933	3.57659376437934
H15a	1.20634674733339	5.08826578627135	-2.28935312490156
H15b	1.14293311782119	5.06205635724026	-0.50236080087120
H15c	2.45957189250672	4.22795764871251	-1.34911198641029
H14a	3.18108763861360	0.11150255706725	-3.38173523106451
H14b	1.91288629781747	-1.14765395929762	-3.30813411690782
H14c	1.65919559843659	0.30011037899609	-4.30252932547518

1.6 1R-2S-4S-9R-Konfiguration (DFT)

47

Coordinates from ORCA-job accopt-1R2S

C7	-3.96127866672064	-0.29904071922026	-0.39184452311415
C6	-4.23849715364740	-1.57151580115897	0.40551788008700
C5	-3.06674528341669	-2.54369986682319	0.29498310937156
C4	-1.74685488069131	-1.90045411301412	0.72467205863960
C9	-1.45603105569954	-0.62511736018856	-0.09345790975753
C8	-2.63587486878861	0.34869646875887	0.01299286000683
C3	-0.59700691060649	-2.90430942129083	0.64461429791299
C2	0.73465303788592	-2.29230349584151	1.04884676736614
C13	1.01446542513980	-1.04709037595311	0.20868748465501
C1	-0.11028490600002	-0.01626091447866	0.35229234833860
C10	0.22433011042853	1.32018743593429	-0.35180475207098
O22	0.65697243675307	-2.00816071268128	2.44352264012474
C16	1.86909145155129	-1.57236348455615	3.02762003979983
C11	0.46122525411527	1.14569780449684	-1.84160186260670
C12	1.35401419707061	2.07808062072831	0.32794438483164
O20	1.58973352379659	3.23596089119921	-0.31499525725222
O21	1.93549777152779	1.74456203976484	1.32781670298161
C15	2.63886949926640	4.05422347011478	0.22417931215007
O18	1.75130785260437	0.89158032220294	-2.12342521910271
O19	-0.40767696908435	1.18180960481249	-2.67442640163233
C14	2.05981596968026	0.67630299910094	-3.50945191872370
H7eq	-4.77680092455756	0.41656775494407	-0.26548490221302
H7ax	-3.92305569354205	-0.54247546566298	-1.45855102589551
H6ax	-4.39378190524696	-1.31385845128403	1.45853076443385
H6eq	-5.16075145492987	-2.04442393101495	0.06033621712883
H5eq	-3.25059755184863	-3.43444715733225	0.90126837274513
H5ax	-2.97539411251443	-2.88553126221933	-0.74264672353644
H4	-1.84686022356116	-1.59692927879914	1.77237141480742
H9	-1.36270993697478	-0.91913237380413	-1.14669324331875
H8ax	-2.70564698220177	0.71042221122226	1.04556472068562
H8eq	-2.46831351698026	1.21894373921401	-0.62160719190001
H3ax	-0.50883519589577	-3.27643771130226	-0.38105259618612
H3eq	-0.80821857201446	-3.76468286494651	1.28277679202101
H2	1.54237128792201	-3.02003839091713	0.88726919808151
H13eq	1.97129984249404	-0.60760970576284	0.48068993932624
H13ax	1.10206066457912	-1.36319851676762	-0.83407852003042
H1	-0.19411931251569	0.23177013399108	1.41283984116185
H10	-0.64140686062627	1.97760004840999	-0.28216161515163
H16a	1.71675681668255	-1.56844189257848	4.10544835028471
H16b	2.69062017734421	-2.26001974815425	2.79009029960341
H16c	2.14366926235768	-0.56489894604188	2.70493308070546
H15a	2.67446376975849	4.93650663154944	-0.40694053670554
H15b	2.41789982035921	4.32763395228718	1.25425415796335
H15c	3.58736847080618	3.52068820340033	0.19181502201887
H14a	3.12673540969552	0.48015505360408	-3.54432653285334
H14b	1.49933144113797	-0.17316146560856	-3.89579772455096
H14c	1.81203944510781	1.56127404166705	-4.09294960063086

1.7 1S-2R-4S-9R-Konfiguration (DFT)

47

Coordinates from ORCA-job accopt-1S2R

C7	-3.59553488020184	0.51627163634208	-1.38838621208049
C6	-4.06046168571584	-0.55786905541753	-0.40692898202509
C5	-3.11958583726973	-1.76056345431286	-0.43102882467855
C4	-1.65789907827071	-1.37629380953608	-0.17123501613350
C9	-1.20110034323515	-0.26747931093276	-1.14036360421430
C8	-2.15338609140729	0.93185519979624	-1.09653393892872
C3	-0.75834712801219	-2.61209262670955	-0.26490619064611
C2	0.71744906992057	-2.28066236003982	-0.12906463316643
C13	1.11554246474925	-1.21123591214708	-1.14318584405052
C1	0.29829430972613	0.08061255568981	-0.97789564085076
C10	0.61833601326314	0.78883995368489	0.36350052349438
O22	1.44921278915233	-3.48724445797798	-0.30299679493759
C16	2.78489162676167	-3.42779924620731	0.15436722143117
C11	2.13409219108550	0.87995368368203	0.60989210060927
C12	0.11543822974956	2.22245212269202	0.49423188289200
O20	0.29571264821712	2.93440641485947	-0.61862688867855
O21	-0.34365645958306	2.67209337336781	1.51765582232740
C15	-0.10021441673994	4.31440983157337	-0.55604234818813
O18	2.59889206511483	0.64485516439675	1.85412483853494
O19	2.91196967934730	1.16827468306374	-0.25614861578271
C14	1.73583146019413	0.36719196487479	2.96633796652996
H7eq	-4.25258998339110	1.38735864773690	-1.34161923841830
H7ax	-3.66126929740311	0.12732909850378	-2.40999802770774
H6ax	-4.08707020897058	-0.13485207033890	0.60283710650561
H6eq	-5.07980247036349	-0.87327952443361	-0.63973069660613
H5eq	-3.43395783707681	-2.50639095377087	0.30344451276434
H5ax	-3.18201972683257	-2.24496520161771	-1.41168206464735
H4	-1.60332058760473	-0.98198685132426	0.85195213773903
H9	-1.28025916043972	-0.69261379787862	-2.14878376070670
H8ax	-2.12986498283080	1.39537818107628	-0.10619354366885
H8eq	-1.82384686871773	1.68894055588274	-1.81058791740763
H3ax	-0.90420279898955	-3.09140873467381	-1.23764089779323
H3eq	-1.04088299569104	-3.34516664714761	0.49351978583695
H2	0.91113186797081	-1.91469653655853	0.89062645608085
H13eq	0.92665598343072	-1.61618942169241	-2.14038454558315
H13ax	2.17889348669655	-0.99317594601493	-1.09023227830897
H1	0.58437613719350	0.76369697269438	-1.77652252212805
H10	0.14646186550715	0.25837736385154	1.18169293889259
H16a	3.19810907455515	-4.43023498192124	0.06343997474761
H16b	3.39803312160335	-2.73875446920106	-0.43397730612262
H16c	2.82788405494177	-3.11858425741373	1.20637088659158
H15a	-1.17362848844395	4.38840096370739	-0.38903755625125
H15b	0.42455980072962	4.82193135769412	0.25054273775298
H15c	0.16993436277465	4.73721138016770	-1.51807898117004
H14a	1.26339192641295	-0.60998611166432	2.85647916762977
H14b	2.38834999071122	0.34825702405848	3.83419335098400
H14c	0.98131710738198	1.14198760953627	3.08596345953705

1.8 1S-2S-4S-9R-Konfiguration (DFT)

47

Coordinates from ORCA-job accopt-1S2S

C7	-3.79749082922414	-0.03480912719399	-1.00754351605008
C6	-3.95775321590679	-1.21309442171587	-0.04889236827088
C5	-2.87370111514253	-2.26011635518275	-0.29284363456874
C4	-1.45541141820294	-1.68289430103528	-0.21869087436971
C9	-1.30136524647518	-0.45948134390321	-1.14276241114121
C8	-2.40168021122488	0.57484338724582	-0.88421468869342
C3	-0.43122343514511	-2.76638819292709	-0.56284279806712
C2	1.00579411448197	-2.25428458339360	-0.62301206654956
C13	1.10712948666966	-1.02636738690643	-1.51709434348278
C1	0.13976730879103	0.10722591650627	-1.13130962458383
C10	0.51600182754237	0.80219156252198	0.20286360993037
O22	1.51120632392729	-1.88163729114627	0.66133672983486
C16	1.80032559767524	-2.95532455300929	1.52717616424856
C11	2.00731696212354	1.11253058967715	0.30443691328640
C12	-0.18782103134340	2.13380801128379	0.45187885771453
O20	-0.18383187658668	2.92149496704322	-0.63504086988506
O21	-0.65637743442040	2.46333216218038	1.51195565596082
C15	-0.81275316304852	4.20143841508254	-0.48081131359778
O18	2.42428686331324	1.02169007051777	1.57587025135575
O19	2.71851279621922	1.44239743716016	-0.60982057137020
C14	3.80860526107773	1.32511194649136	1.79945256190114
H7eq	-4.55588003008371	0.72580638300059	-0.80938862085541
H7ax	-3.95846105930834	-0.37786384043336	-2.03532120374049
H6ax	-3.88759507664387	-0.84954639402478	0.98157598928474
H6eq	-4.94670623279350	-1.66451246286848	-0.15521498973976
H5eq	-2.96855007062784	-3.08142967851988	0.42279839834181
H5ax	-3.01948541427155	-2.69830287563496	-1.28720424560646
H4	-1.28125495931201	-1.35560848579437	0.81194096890148
H9	-1.45319256106014	-0.82806030383770	-2.16657828074952
H8ax	-2.30313276594086	0.98067773027856	0.12520811480097
H8eq	-2.28824286075135	1.41117637410480	-1.57679520403810
H3ax	-0.67300402228415	-3.18198958106466	-1.54672276379219
H3eq	-0.51281508494541	-3.59629893057973	0.14241161776685
H2	1.65167314883554	-3.04558822203473	-1.02682015612961
H13eq	0.85965454053017	-1.33679274988359	-2.53552044690020
H13ax	2.13389047743481	-0.67103470623784	-1.53841019697011
H1	0.21053361114991	0.86689986425385	-1.90954277461134
H10	0.26724345732772	0.17948694686682	1.05378598627424
H16a	2.49168876212864	-3.66672894845448	1.05890634262947
H16b	2.27001119147587	-2.53143947421152	2.41279499814871
H16c	0.90030357965454	-3.49697004096885	1.83568722675304
H15a	-1.86144382042858	4.07599990481054	-0.21522687921237
H15b	-0.31570927646403	4.77828292781050	0.29695205171490
H15c	-0.71681078618193	4.69205715748424	-1.44419284878633
H14a	3.95916953145083	1.22939393840971	2.87025106855539
H14b	4.44019121985090	0.62244128900372	1.25818139141358
H14c	4.03597693615761	2.33687726922890	1.46774279294461

2. Analyt 51

2.1 1R-2R-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

50

1R13S2R.xyz

C7	-3.57061	-0.56534	1.53623
C6	-3.23130	-1.22850	2.87494
C5	-2.01228	-2.14281	2.70929
C4	-0.79866	-1.36861	2.16317
C9	-1.11623	-0.67476	0.81985
C8	-2.36385	0.21327	0.99246
C3	0.40778	-2.31272	2.04330
C2	1.63754	-1.59611	1.48451
C13	1.31705	-0.94110	0.12914
C1	0.13984	0.06471	0.28077
C10	-0.11431	0.90790	-0.99912
C17	1.11749	-1.97103	-0.99977
O22	2.68049	-2.53383	1.41386
C16	3.95694	-1.96590	1.20967
C11	1.15995	1.31055	-1.75267
C12	-0.88170	2.21699	-0.76501
O20	-1.57609	2.54855	-1.89032
O21	-0.87985	2.86223	0.26048
C15	-2.34079	3.72916	-1.84714
O18	1.07306	0.96963	-3.06890
O19	2.10601	1.86346	-1.23697
C14	2.17879	1.27769	-3.88309
H7eq	-4.44132	0.12164	1.66545
H7ax	-3.87605	-1.34597	0.79925
H6ax	-3.01427	-0.44513	3.63942
H6eq	-4.10547	-1.81699	3.24320
H5eq	-1.76116	-2.60308	3.69464
H5ax	-2.26830	-2.97635	2.01333
H4	-0.53917	-0.57348	2.90654
H9	-1.39631	-1.46335	0.08028
H8ax	-2.13072	1.05057	1.69098
H8eq	-2.67118	0.65019	0.01409
H3ax	0.14445	-3.18115	1.39746
H3eq	0.65069	-2.73236	3.04914
H2	1.92321	-0.80840	2.22380
H13	2.22009	-0.34451	-0.14622
H1	0.45736	0.78834	1.07308
H10	-0.73321	0.26559	-1.67142
H17a	0.91499	-1.48589	-1.97826
H17b	0.27562	-2.66896	-0.80757
H17c	2.02750	-2.59378	-1.15085
H16a	4.70794	-2.78355	1.28908
H16b	4.03954	-1.52664	0.19284
H16c	4.17979	-1.20633	1.99087
H15a	-2.83709	3.85151	-2.83561
H15b	-3.12382	3.64842	-1.06011
H15c	-1.68011	4.60655	-1.66670
H14a	2.34642	2.37788	-3.90071
H14b	3.08276	0.74025	-3.51823
H14c	1.94950	0.93302	-4.91606

2.2 1R-2S-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

50

1R13R2S.xyz

C7	-3.40151	0.24103	1.69365
C6	-3.12372	-0.36631	3.07064
C5	-2.18614	-1.56628	2.91043
C4	-0.86925	-1.17115	2.21321
C9	-1.09534	-0.52156	0.83326
C8	-2.09016	0.64874	1.00722
C3	0.01242	-2.41986	2.09103
C2	1.33038	-2.17476	1.36775
C13	1.21986	-1.33817	0.07215
C1	0.24637	-0.12328	0.13022
C10	-0.03854	0.58994	-1.23810
C17	2.65693	-1.03188	-0.40342
O22	2.39946	-1.83928	2.22048
C16	2.23889	-0.70113	3.03205
C11	0.65934	0.08764	-2.56416
C12	-0.43726	2.08698	-1.15552
O20	-1.05713	2.45927	-2.31344
O21	-0.23515	2.82289	-0.21427
C15	-1.43949	3.80872	-2.42876
O18	1.64007	0.05075	-3.58052
O19	1.43516	0.98673	-2.10177
C14	1.28345	-0.93021	-4.53222
H7eq	-4.06907	1.12949	1.80323
H7ax	-3.94303	-0.49945	1.05786
H6ax	-2.65529	0.39694	3.73614
H6eq	-4.07972	-0.68439	3.55104
H5eq	-1.97072	-1.99815	3.91711
H5ax	-2.70476	-2.35752	2.31899
H4	-0.37651	-0.40953	2.86063
H9	-1.59479	-1.29118	0.19292
H8ax	-1.60599	1.45465	1.60738
H8eq	-2.38163	1.08359	0.02426
H3ax	-0.56695	-3.17903	1.51049
H3eq	0.19974	-2.87493	3.09166
H2	1.64801	-3.19501	1.01216
H13	0.75858	-2.01783	-0.69215
H1	0.74349	0.63413	0.77917
H10	-1.02243	0.12556	-1.53007
H17a	3.07264	-0.13348	0.10568
H17b	3.34749	-1.88427	-0.21332
H17c	2.74834	-0.88797	-1.49659
H16a	3.22078	-0.49048	3.51233
H16b	1.96069	0.18731	2.43164
H16c	1.51235	-0.90323	3.84761
H15a	-1.90978	3.94741	-3.42777
H15b	-2.18537	4.06339	-1.64274
H15c	-0.54404	4.46616	-2.35992
H14a	2.06254	-0.94835	-5.32765
H14b	1.23689	-1.93314	-4.04944
H14c	0.30119	-0.67931	-4.99373

2.3 1S-2R-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

50

1S13R2R.xyz

C7	-3.59696	-1.87463	0.18917
C6	-3.12326	-2.50079	1.50621
C5	-1.68250	-3.00777	1.36475
C4	-0.72108	-1.88265	0.93282
C9	-1.20050	-1.20831	-0.37074
C8	-2.65800	-0.73410	-0.22978
C3	0.70844	-2.43967	0.80269
C2	1.69968	-1.42082	0.23256
C13	1.15638	-0.87064	-1.09588
C1	-0.19772	-0.13404	-0.89508
C10	-0.16760	1.18895	-0.06497
C17	2.21100	-0.11021	-1.92035
O22	2.95686	-1.99965	-0.00653
C16	3.65676	-2.37276	1.16097
C11	1.19696	1.92910	0.23091
C12	-1.40122	2.11909	-0.10726
O20	-1.98983	2.14437	-1.33589
O21	-1.76337	2.75380	0.85763
C15	-3.12489	2.96481	-1.47795
O18	2.29084	2.78467	-0.02660
O19	0.86584	2.29978	-0.94185
C14	3.16003	2.76872	1.08680
H7eq	-4.63792	-1.48821	0.30604
H7ax	-3.62529	-2.65373	-0.60923
H6ax	-3.17635	-1.74350	2.32410
H6eq	-3.79854	-3.34248	1.79207
H5eq	-1.34719	-3.44484	2.33560
H5ax	-1.65984	-3.83076	0.61176
H4	-0.72156	-1.12341	1.75207
H9	-1.23692	-2.02009	-1.14308
H8ax	-2.72859	0.06493	0.54283
H8eq	-3.01893	-0.31773	-1.19980
H3ax	0.69444	-3.33582	0.13826
H3eq	1.03342	-2.78435	1.81185
H2	1.83072	-0.57098	0.94090
H13	0.93550	-1.76386	-1.73953
H1	-0.54231	0.14940	-1.92224
H10	-0.26578	0.79347	0.98177
H17a	1.74922	0.44936	-2.76486
H17b	2.80464	0.59457	-1.30246
H17c	2.95398	-0.80675	-2.37274
H16a	4.68944	-2.65888	0.85989
H16b	3.72075	-1.52027	1.87251
H16c	3.18582	-3.25854	1.63804
H15a	-3.92975	2.62676	-0.78714
H15b	-2.85500	4.02793	-1.28864
H15c	-3.48885	2.86736	-2.52515
H14a	2.62959	3.13777	1.99402
H14b	3.54378	1.73683	1.25856
H14c	4.01999	3.44242	0.87113

2.4 1S-2S-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

50

1S13R2S.xyz

C7	-3.64863	-0.55602	1.63264
C6	-2.94537	-1.09572	2.88320
C5	-1.88884	-2.13304	2.48492
C4	-0.85200	-1.54996	1.50434
C9	-1.53118	-0.94056	0.25706
C8	-2.62429	0.06173	0.67015
C3	0.15413	-2.64661	1.11290
C2	1.17502	-2.17100	0.07642
C13	0.42522	-1.61282	-1.14321
C1	-0.50493	-0.41500	-0.79756
C10	0.16229	0.95029	-0.43278
C17	1.34990	-1.44824	-2.36179
O22	2.02399	-1.18373	0.59126
C16	3.04962	-1.67640	1.42529
C11	1.68735	1.22614	-0.74603
C12	-0.71103	2.22639	-0.43323
O20	-1.64413	2.21670	-1.42674
O21	-0.54491	3.12476	0.36084
C15	-2.49209	3.33738	-1.51064
O18	2.80682	1.58172	-1.53137
O19	1.08195	1.42251	-1.84823
C14	3.97453	1.51544	-0.73941
H7eq	-4.40721	0.20924	1.92525
H7ax	-4.19792	-1.38235	1.12214
H6ax	-2.45999	-0.25684	3.43618
H6eq	-3.69342	-1.55632	3.57199
H5eq	-1.37598	-2.50898	3.40238
H5ax	-2.39963	-3.00713	2.01590
H4	-0.30275	-0.74394	2.04796
H9	-2.08699	-1.78394	-0.23001
H8ax	-2.16699	0.93838	1.18269
H8eq	-3.16904	0.42505	-0.23286
H3ax	-0.40681	-3.51016	0.68192
H3eq	0.65706	-3.04798	2.02122
H2	1.79355	-3.03797	-0.25992
H13	-0.26597	-2.43440	-1.47701
H1	-1.08804	-0.22013	-1.73451
H10	0.31592	0.82917	0.67358
H17a	2.27655	-0.88630	-2.12587
H17b	1.69666	-2.43899	-2.73656
H17c	0.82885	-0.94536	-3.20770
H16a	3.66421	-0.80911	1.75526
H16b	2.63037	-2.16513	2.32966
H16c	3.70446	-2.37695	0.86160
H15a	-3.08042	3.44286	-0.57146
H15b	-1.89554	4.25462	-1.71488
H15c	-3.19636	3.17131	-2.35621
H14a	3.84804	2.11173	0.19261
H14b	4.20523	0.45498	-0.48983
H14c	4.82169	1.93750	-1.32601

2.5 1R-2R-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

50

1R13S2R.xyz

C7	-3.57061	-0.56534	1.53623
C6	-3.23130	-1.22850	2.87494
C5	-2.01228	-2.14281	2.70929
C4	-0.79866	-1.36861	2.16317
C9	-1.11623	-0.67476	0.81985
C8	-2.36385	0.21327	0.99246
C3	0.40778	-2.31272	2.04330
C2	1.63754	-1.59611	1.48451
C13	1.31705	-0.94110	0.12914
C1	0.13984	0.06471	0.28077
C10	-0.11431	0.90790	-0.99912
C17	1.11749	-1.97103	-0.99977
O22	2.68049	-2.53383	1.41386
C16	3.95694	-1.96590	1.20967
C11	1.15995	1.31055	-1.75267
C12	-0.88170	2.21699	-0.76501
O20	-1.57609	2.54855	-1.89032
O21	-0.87985	2.86223	0.26048
C15	-2.34079	3.72916	-1.84714
O18	1.07306	0.96963	-3.06890
O19	2.10601	1.86346	-1.23697
C14	2.17879	1.27769	-3.88309
H7eq	-4.44132	0.12164	1.66545
H7ax	-3.87605	-1.34597	0.79925
H6ax	-3.01427	-0.44513	3.63942
H6eq	-4.10547	-1.81699	3.24320
H5eq	-1.76116	-2.60308	3.69464
H5ax	-2.26830	-2.97635	2.01333
H4	-0.53917	-0.57348	2.90654
H9	-1.39631	-1.46335	0.08028
H8ax	-2.13072	1.05057	1.69098
H8eq	-2.67118	0.65019	0.01409
H3ax	0.14445	-3.18115	1.39746
H3eq	0.65069	-2.73236	3.04914
H2	1.92321	-0.80840	2.22380
H13	2.22009	-0.34451	-0.14622
H1	0.45736	0.78834	1.07308
H10	-0.73321	0.26559	-1.67142
H17a	0.91499	-1.48589	-1.97826
H17b	0.27562	-2.66896	-0.80757
H17c	2.02750	-2.59378	-1.15085
H16a	4.70794	-2.78355	1.28908
H16b	4.03954	-1.52664	0.19284
H16c	4.17979	-1.20633	1.99087
H15a	-2.83709	3.85151	-2.83561
H15b	-3.12382	3.64842	-1.06011
H15c	-1.68011	4.60655	-1.66670
H14a	2.34642	2.37788	-3.90071
H14b	3.08276	0.74025	-3.51823
H14c	1.94950	0.93302	-4.91606

2.6 1R-2S-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

50

1R13S2S.xyz

C7	-2.35579	0.61854	2.99259
C6	-1.52417	0.09171	4.16460
C5	-0.80550	-1.19349	3.74194
C4	0.08709	-0.95293	2.51073
C9	-0.71153	-0.40822	1.30332
C8	-1.47839	0.85053	1.75365
C3	0.83038	-2.25048	2.16015
C2	1.76868	-2.05255	0.97104
C13	0.98302	-1.52302	-0.24116
C1	0.21616	-0.20050	0.06810
C10	-0.47116	0.40259	-1.21453
C17	0.09136	-2.62360	-0.85228
O22	2.78486	-1.16570	1.36728
C16	3.97820	-1.28064	0.62133
C11	0.63899	0.22304	-2.37655
C12	-0.80689	1.89634	-1.00187
O20	-2.10835	2.16739	-1.31348
O21	0.00437	2.70514	-0.61318
C15	-2.53960	3.49393	-1.12081
O18	1.17318	0.19644	-3.69968
O19	-0.41444	0.55294	-2.97984
C14	0.67624	0.43277	-5.01307
H7eq	-2.86119	1.57000	3.28625
H7ax	-3.15979	-0.11660	2.74864
H6ax	-0.77747	0.86068	4.47461
H6eq	-2.18199	-0.10621	5.04439
H5eq	-0.19046	-1.56532	4.59602
H5ax	-1.55871	-1.98335	3.51110
H4	0.84554	-0.18175	2.79592
H9	-1.48273	-1.17009	1.03455
H8ax	-0.75663	1.67586	1.95786
H8eq	-2.17140	1.18515	0.95158
H3ax	0.09421	-3.05757	1.94121
H3eq	1.42056	-2.60139	3.04028
H2	2.23181	-3.04085	0.73524
H13	1.75529	-1.32066	-1.02230
H1	0.99587	0.53721	0.38362
H10	-1.39398	-0.24530	-1.24527
H17a	-0.34750	-2.31319	-1.82643
H17b	-0.75329	-2.91281	-0.19161
H17c	0.67864	-3.54773	-1.05695
H16a	4.70777	-0.54856	1.03440
H16b	4.40753	-2.30122	0.72910
H16c	3.81012	-1.03469	-0.44837
H15a	-3.61649	3.54778	-1.39639
H15b	-2.42969	3.78061	-0.05076
H15c	-1.96538	4.18279	-1.78019
H14a	1.52386	0.26612	-5.71568
H14b	-0.11640	-0.30116	-5.28630
H14c	0.35519	1.49194	-5.14205

2.7 1S-2R-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

50

1S13S2R.xyz

C7	-2.54942	0.26500	3.11836
C6	-1.42038	-0.19476	4.04851
C5	-0.65817	-1.36755	3.41888
C4	-0.09225	-0.99707	2.03459
C9	-1.20448	-0.49606	1.09067
C8	-1.98833	0.65688	1.74363
C3	0.64974	-2.20012	1.43057
C2	1.16755	-1.91794	0.01831
C13	0.02592	-1.46585	-0.90696
C1	-0.68735	-0.20254	-0.34606
C10	0.15246	1.10993	-0.49368
C17	-0.96594	-2.59829	-1.24698
O22	1.81269	-3.08134	-0.43271
C16	2.62291	-2.89053	-1.57282
C11	1.44686	1.12068	-1.40522
C12	-0.56369	2.47405	-0.40553
O20	-1.83161	2.43002	-0.90049
O21	-0.01782	3.45771	0.04091
C15	-2.56622	3.63045	-0.87078
O18	2.18503	1.16010	-2.60749
O19	0.46824	1.19061	-2.21846
C14	3.56505	1.13375	-2.30760
H7eq	-3.08535	1.13267	3.57278
H7ax	-3.29659	-0.55558	3.00098
H6ax	-0.71837	0.65230	4.23549
H6eq	-1.84102	-0.49878	5.03682
H5eq	0.17039	-1.67928	4.09875
H5ax	-1.34681	-2.24001	3.32211
H4	0.64793	-0.17528	2.19068
H9	-1.94175	-1.33364	1.00554
H8ax	-1.32580	1.54175	1.88168
H8eq	-2.83938	0.95823	1.08836
H3ax	-0.02506	-3.08639	1.41270
H3eq	1.50631	-2.47383	2.09259
H2	1.92849	-1.10606	0.10546
H13	0.46237	-1.19071	-1.89705
H1	-1.59206	-0.05359	-0.98855
H10	0.72398	1.12311	0.47340
H17a	-1.46306	-3.02954	-0.35261
H17b	-0.46251	-3.44038	-1.77341
H17c	-1.76997	-2.23798	-1.92857
H16a	3.13262	-3.85545	-1.79152
H16b	2.01221	-2.61809	-2.45915
H16c	3.40049	-2.12122	-1.37412
H15a	-2.68814	3.97791	0.17980
H15b	-2.06163	4.40365	-1.49244
H15c	-3.57310	3.42630	-1.29863
H14a	3.85310	2.05607	-1.75345
H14b	3.81325	0.23228	-1.70335
H14c	4.13239	1.09396	-3.26492

2.8 1S-2S-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

50

1S13S2S.xyz

C7	-3.16260	-0.82609	2.28922
C6	-2.23584	-1.44084	3.34527
C5	-1.23215	-2.39059	2.68019
C4	-0.40720	-1.69013	1.58185
C9	-1.31890	-1.01309	0.53944
C8	-2.33271	-0.08501	1.23171
C3	0.52488	-2.71408	0.91369
C2	1.33823	-2.12279	-0.23842
C13	0.42932	-1.41694	-1.25796
C1	-0.51952	-0.36045	-0.62142
C10	0.18169	0.98263	-0.26764
C17	-0.34028	-2.44489	-2.11600
O22	2.28723	-1.23642	0.29302
C16	3.49303	-1.19215	-0.44077
C11	1.17301	1.47388	-1.32982
C12	-0.74132	2.17399	0.01773
O20	-1.67211	2.31904	-0.96473
O21	-0.62870	2.89956	0.98165
C15	-2.57732	3.38884	-0.83659
O18	2.33132	1.89959	-0.75336
O19	0.94085	1.48287	-2.51829
C14	3.32992	2.39247	-1.61415
H7eq	-3.87765	-0.12085	2.77696
H7ax	-3.77039	-1.62600	1.80394
H6ax	-1.68657	-0.63223	3.88351
H6eq	-2.83855	-1.99234	4.10600
H5eq	-0.55031	-2.81257	3.45669
H5ax	-1.79196	-3.24849	2.23760
H4	0.21650	-0.90411	2.07253
H9	-1.93802	-1.82880	0.08805
H8ax	-1.79841	0.73946	1.75482
H8eq	-3.01989	0.36484	0.47669
H3ax	-0.08231	-3.56804	0.53254
H3eq	1.21690	-3.14764	1.67467
H2	1.87733	-2.96848	-0.73014
H13	1.09079	-0.91314	-2.00283
H1	-1.25886	-0.10265	-1.42120
H10	0.75137	0.81553	0.67608
H17a	-0.94327	-1.94275	-2.90679
H17b	-1.03544	-3.07552	-1.52198
H17c	0.35895	-3.13789	-2.63780
H16a	4.14099	-0.40904	0.01262
H16b	4.02144	-2.16878	-0.36953
H16c	3.30329	-0.92637	-1.50302
H15a	-3.17554	3.27340	0.09506
H15b	-2.02895	4.35738	-0.84310
H15c	-3.26604	3.36010	-1.71022
H14a	4.20579	2.68105	-0.99127
H14b	3.64558	1.59997	-2.32908
H14c	2.95914	3.29256	-2.15374

3. Analyt 54

3.1 1R-2R-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

44

1R2R.xyz

C7	-5.97836	0.91342	-1.19318
C6	-6.83216	-0.17199	-0.52959
C5	-6.02010	-1.46475	-0.38972
C4	-4.72926	-1.22541	0.41317
C9	-3.84957	-0.12908	-0.23367
C8	-4.68371	1.15707	-0.40382
C3	-3.95936	-2.54655	0.57855
C2	-2.68105	-2.32821	1.37880
C13	-1.81148	-1.27369	0.70365
C1	-2.55053	0.07658	0.59107
C10	-1.61155	1.19475	0.07175
O22	-1.96592	-3.53844	1.46413
C11	-1.08028	0.89408	-1.33103
C12	-0.52794	1.63165	1.06620
O20	0.18444	2.67126	0.54350
O21	-0.33289	1.14033	2.15582
C15	1.23659	3.18616	1.32342
O18	0.12279	0.25931	-1.26203
O19	-1.65664	1.19072	-2.35443
C14	0.72895	-0.10106	-2.47936
H7eq	-6.56419	1.86104	-1.26741
H7ax	-5.72573	0.60231	-2.23507
H6ax	-7.16553	0.17506	0.47721
H6eq	-7.75073	-0.36002	-1.13534
H5eq	-6.64575	-2.24042	0.11292
H5ax	-5.76421	-1.85465	-1.40307
H4	-5.02475	-0.87388	1.43362
H9	-3.56075	-0.48274	-1.25372
H8ax	-4.93168	1.57305	0.60099
H8eq	-4.10989	1.93742	-0.95470
H3ax	-3.70545	-2.95926	-0.42603
H3eq	-4.59773	-3.30196	1.09519
H2	-2.92104	-2.02323	2.42390
H13eq	-0.86304	-1.17133	1.27798
H13ax	-1.53364	-1.63912	-0.31214
H1	-2.87423	0.37982	1.61880
H10	-2.21492	2.13005	-0.02054
H16	-1.25167	-3.43856	2.09843
H15a	1.71386	4.01270	0.75113
H15b	0.83979	3.59418	2.27990
H15c	1.99626	2.39435	1.51006
H14a	1.68944	-0.61184	-2.24491
H14b	0.07376	-0.80720	-3.03703
H14c	0.94386	0.80867	-3.08347

3.2 1R-2S-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

44

1R2S.xyz

C7	-3.67549	0.25633	0.54219
C6	-4.05553	-0.98769	1.35186
C5	-3.24734	-2.19556	0.86433
C4	-1.73281	-1.93177	0.95265
C9	-1.32388	-0.67214	0.15576
C8	-2.16685	0.52634	0.63409
C3	-0.96293	-3.17372	0.47409
C2	0.54298	-2.95441	0.53090
C13	0.94234	-1.70393	-0.24600
C1	0.21024	-0.42824	0.22868
C10	0.69154	0.83641	-0.55221
O22	0.95632	-2.83450	1.87249
C11	1.93830	0.67762	-1.51635
C12	0.52424	2.20000	0.15316
O20	0.73661	3.20243	-0.74800
O21	0.25234	2.36942	1.32160
C15	0.67716	4.52228	-0.26323
O18	3.30277	0.59261	-1.86801
O19	2.43721	0.80803	-0.35032
C14	3.41166	0.41034	-3.26451
H7eq	-4.24508	1.13994	0.91833
H7ax	-3.96488	0.11030	-0.52584
H6ax	-3.85143	-0.80951	2.43434
H6eq	-5.14843	-1.19109	1.25066
H5eq	-3.51604	-3.08968	1.47606
H5ax	-3.52700	-2.42418	-0.19119
H4	-1.48293	-1.75552	2.02838
H9	-1.58544	-0.85886	-0.91575
H8ax	-1.90376	0.76392	1.69154
H8eq	-1.95346	1.43058	0.01852
H3ax	-1.25567	-3.40822	-0.57679
H3eq	-1.23442	-4.06019	1.09488
H2	1.07536	-3.84484	0.11811
H13eq	2.04760	-1.59829	-0.14287
H13ax	0.72795	-1.86368	-1.32947
H1	0.48043	-0.28134	1.30332
H10	-0.07192	0.91436	-1.37506
H16	1.88415	-2.58962	1.90575
H15a	0.88740	5.20923	-1.11313
H15b	-0.34108	4.73980	0.13029
H15c	1.45140	4.67582	0.52152
H14a	4.49169	0.34333	-3.52738
H14b	2.90645	-0.53483	-3.56862
H14c	2.96207	1.27671	-3.80128

3.3 1S-2R-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

44

1S2R.xyz

C7	-3.42080	0.34831	-1.37085
C6	-3.89907	-0.73284	-0.39334
C5	-2.97097	-1.95295	-0.45056
C4	-1.50456	-1.57667	-0.16098
C9	-1.02020	-0.45340	-1.10274
C8	-1.97528	0.75132	-1.04724
C3	-0.61502	-2.82718	-0.28075
C2	0.86324	-2.49396	-0.11244
C13	1.28654	-1.40845	-1.09661
C1	0.48023	-0.10128	-0.90636
C10	0.84330	0.63645	0.41349
O22	1.62889	-3.65439	-0.34209
C11	2.35925	0.71582	0.66319
C12	0.28957	2.06028	0.54213
O20	0.56741	2.80204	-0.56365
O21	-0.29838	2.45799	1.52350
C15	0.11519	4.13450	-0.57057
O18	2.82352	0.40798	1.91021
O19	3.11251	1.01910	-0.23985
C14	1.97976	0.16802	3.00907
H7eq	-4.08922	1.24025	-1.30618
H7ax	-3.48300	-0.03265	-2.41768
H6ax	-3.91439	-0.32261	0.64435
H6eq	-4.94417	-1.03569	-0.64285
H5eq	-3.31844	-2.71935	0.28280
H5ax	-3.04595	-2.41402	-1.46390
H4	-1.45294	-1.20553	0.89145
H9	-1.11167	-0.85993	-2.14357
H8ax	-1.97457	1.19174	-0.02506
H8eq	-1.64281	1.53838	-1.76468
H3ax	-0.76528	-3.28998	-1.28484
H3eq	-0.91831	-3.58660	0.47837
H2	1.07573	-2.17921	0.93405
H13eq	1.13244	-1.78849	-2.13505
H13ax	2.38263	-1.23671	-1.01131
H1	0.77764	0.57134	-1.75079
H10	0.35725	0.04039	1.21339
H16	2.56098	-3.45702	-0.22105
H15a	-0.99474	4.16117	-0.48959
H15b	0.59103	4.70479	0.25839
H15c	0.41474	4.59169	-1.53990
H14a	1.47191	-0.81603	2.90651
H14b	2.61998	0.12182	3.91848
H14c	1.26167	1.00480	3.14615

3.4 1S-2S-4S-9R-Konfiguration (Chem3D)

44

1S2S.xyz

C7	-3.67983	-0.19125	-0.98797
C6	-3.87102	-1.43062	-0.10461
C5	-2.79515	-2.47853	-0.41667
C4	-1.37010	-1.91432	-0.24936
C9	-1.17508	-0.63381	-1.08833
C8	-2.27667	0.39383	-0.77656
C3	-0.34106	-2.99406	-0.63027
C2	1.09437	-2.48135	-0.60566
C13	1.23821	-1.20164	-1.42419
C1	0.26934	-0.07168	-1.00174
C10	0.64816	0.61691	0.33733
O22	1.50271	-2.25649	0.72044
C11	2.15196	0.86608	0.50306
C12	-0.05040	1.95171	0.62035
O20	0.05846	2.79473	-0.44259
O21	-0.60358	2.21808	1.66499
C15	-0.52603	4.06826	-0.31248
O18	2.56531	0.53513	1.75862
O19	2.86266	1.30899	-0.37156
C14	3.93404	0.69952	2.04272
H7eq	-4.45399	0.57410	-0.74018
H7ax	-3.81981	-0.46391	-2.06073
H6ax	-3.80983	-1.14029	0.97115
H6eq	-4.88637	-1.86358	-0.27127
H5eq	-2.93383	-3.36326	0.24965
H5ax	-2.93619	-2.83486	-1.46466
H4	-1.23393	-1.65604	0.82877
H9	-1.33354	-0.93401	-2.15670
H8ax	-2.20784	0.71328	0.28759
H8eq	-2.15199	1.29746	-1.41897
H3ax	-0.56259	-3.35733	-1.66227
H3eq	-0.43725	-3.87395	0.04899
H2	1.78210	-3.26593	-1.00386
H13eq	1.03709	-1.46072	-2.49247
H13ax	2.29971	-0.86866	-1.40954
H1	0.36705	0.71275	-1.79551
H10	0.32771	-0.06205	1.16081
H16	1.64787	-3.09428	1.16492
H15a	-1.62330	3.97017	-0.15245
H15b	-0.04728	4.62587	0.52341
H15c	-0.35075	4.62307	-1.26106
H14a	4.10579	0.38082	3.09503
H14b	4.54350	0.05587	1.36935
H14c	4.22102	1.77014	1.94076

4. Analyt 55

4.1 1R-2R-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

47

1R13R2R.xyz

C7	-3.67170	-0.86676	0.06351
C6	-3.71548	-1.81741	1.26273
C5	-2.39460	-2.58799	1.35326
C4	-1.19769	-1.62707	1.46600
C9	-1.12134	-0.64143	0.27765
C8	-2.47605	0.09248	0.16124
C3	0.09915	-2.43668	1.59200
C2	1.29555	-1.50867	1.75005
C13	1.40978	-0.53771	0.56753
C1	0.11095	0.30455	0.41779
C10	0.17619	1.37302	-0.70959
C16	2.69699	0.29271	0.72931
O22	2.45572	-2.30290	1.85085
C11	0.35173	0.75590	-2.10046
C12	0.99712	2.63328	-0.41039
O20	1.28701	3.29979	-1.56311
O21	1.32490	2.99964	0.69684
C15	2.01073	4.50104	-1.44839
O18	1.66539	0.52866	-2.37400
O19	-0.56597	0.51191	-2.85307
C14	1.97448	-0.03823	-3.62377
H7eq	-4.62421	-0.28646	0.00950
H7ax	-3.59657	-1.46031	-0.87901
H6ax	-3.88064	-1.23574	2.20049
H6eq	-4.56950	-2.52853	1.15839
H5eq	-2.42644	-3.26724	2.23841
H5ax	-2.27601	-3.23107	0.44945
H4	-1.32722	-1.03152	2.40426
H9	-0.98581	-1.24324	-0.65459
H8ax	-2.60755	0.76433	1.04197
H8eq	-2.52019	0.72688	-0.75330
H3ax	0.23552	-3.07507	0.68771
H3eq	0.03898	-3.11938	2.47285
H2	1.21529	-0.94102	2.70599
H13	1.52389	-1.16131	-0.35318
H1	-0.03487	0.85236	1.38212
H10	-0.82193	1.87387	-0.75011
H16a	2.89040	0.95960	-0.13718
H16b	2.66309	0.91040	1.65457
H16c	3.60086	-0.35285	0.79672
H17	3.15826	-1.79553	2.26422
H15a	2.15616	4.91147	-2.47251
H15b	1.43550	5.23812	-0.84461
H15c	3.00859	4.30401	-0.99617
H14a	3.07939	-0.15847	-3.68002
H14b	1.49946	-1.04060	-3.71623
H14c	1.64462	0.63944	-4.44277

4.2 1R-2S-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

47

1R13R2S.xyz

C7	-3.79111	-1.22808	0.08098
C6	-3.81111	-2.22193	1.24530
C5	-2.46467	-2.94873	1.32082
C4	-1.30228	-1.95229	1.48063
C9	-1.25268	-0.92084	0.32987
C8	-2.63147	-0.23151	0.22548
C3	0.02002	-2.72377	1.58964
C2	1.19779	-1.77761	1.77730
C13	1.26564	-0.72726	0.66216
C1	-0.06133	0.06707	0.51774
C10	-0.01289	1.17138	-0.57584
C16	2.52741	0.13024	0.87096
O22	1.11681	-1.15932	3.04130
C11	0.20505	0.60580	-1.98273
C12	0.75960	2.44505	-0.21150
O20	1.08623	3.14919	-1.33092
O21	1.02051	2.78988	0.92022
C15	1.76492	4.36843	-1.14968
O18	1.52965	0.44451	-2.25004
O19	-0.69433	0.34266	-2.75082
C14	1.87435	-0.06723	-3.51425
H7eq	-4.76312	-0.68006	0.03808
H7ax	-3.68633	-1.78416	-0.88136
H6ax	-4.00446	-1.68030	2.20146
H6eq	-4.63880	-2.95807	1.10762
H5eq	-2.48051	-3.66093	2.18011
H5ax	-2.31657	-3.55366	0.39531
H4	-1.46438	-1.39742	2.43807
H9	-1.08561	-1.48252	-0.62198
H8ax	-2.79514	0.40249	1.12858
H8eq	-2.68857	0.43470	-0.66544
H3ax	0.17516	-3.32532	0.66272
H3eq	-0.02044	-3.44383	2.44115
H2	2.13643	-2.38356	1.79036
H13	1.41314	-1.30064	-0.28736
H1	-0.24864	0.58233	1.49166
H10	-1.02670	1.63968	-0.62073
H16a	2.73893	0.80001	0.01024
H16b	2.44971	0.75464	1.78845
H16c	3.43329	-0.50795	0.98320
H17	0.45736	-0.46317	3.03464
H15a	1.94823	4.81015	-2.15452
H15b	1.13723	5.07141	-0.55758
H15c	2.74466	4.18991	-0.65239
H14a	2.98405	-0.13488	-3.56402
H14b	1.44656	-1.08673	-3.64307
H14c	1.52017	0.62070	-4.31431

4.3 1S-2R-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

47

1S13R2R.xyz

C7	-2.47307	-2.99137	0.71328
C6	-1.58056	-3.46380	1.86782
C5	-0.11098	-3.48030	1.42938
C4	0.36002	-2.10486	0.91536
C9	-0.56334	-1.57433	-0.20218
C8	-2.03431	-1.59497	0.24985
C3	1.81843	-2.21098	0.43410
C2	2.31635	-0.94116	-0.25147
C13	1.36237	-0.51833	-1.37178
C1	-0.05813	-0.22712	-0.80453
C10	-0.15348	0.99122	0.15556
C16	1.97009	0.56359	-2.28009
O22	3.60021	-1.19342	-0.77571
C11	0.48020	2.28411	-0.36646
C12	-1.56367	1.38048	0.61576
O20	-2.41370	1.49289	-0.44138
O21	-1.85914	1.57778	1.77410
C15	-3.74721	1.84052	-0.15635
O18	1.46438	2.71833	0.47009
O19	0.13571	2.83815	-1.38670
C14	2.11300	3.91910	0.12578
H7eq	-3.53909	-2.96659	1.04434
H7ax	-2.41075	-3.71216	-0.13598
H6ax	-1.70287	-2.78339	2.74378
H6eq	-1.89280	-4.48370	2.19719
H5eq	0.52888	-3.80520	2.28435
H5ax	0.01068	-4.24287	0.62384
H4	0.31946	-1.39250	1.77466
H9	-0.51847	-2.33088	-1.02838
H8ax	-2.18350	-0.90952	1.11293
H8eq	-2.69687	-1.26014	-0.58308
H3ax	1.89884	-3.05432	-0.29254
H3eq	2.48492	-2.46104	1.29349
H2	2.43969	-0.11852	0.48796
H13	1.25831	-1.40122	-2.05677
H1	-0.70561	0.00542	-1.68727
H10	0.38871	0.71384	1.08950
H16a	1.21724	0.96796	-2.99368
H16b	2.41519	1.40047	-1.70193
H16c	2.80073	0.15312	-2.89895
H17	4.00898	-0.36803	-1.04697
H15a	-4.21232	1.06782	0.49613
H15b	-3.78726	2.84491	0.32151
H15c	-4.30360	1.87794	-1.11932
H14a	2.87644	4.13147	0.90705
H14b	2.62600	3.81117	-0.85595
H14c	1.37998	4.75636	0.10294

4.4 1S-2S-4S-9R-13R-Konfiguration (Chem3D)

47

1S13R2S.xyz

C7	-3.40666	-1.94411	-0.24580
C6	-3.09738	-2.66918	1.06909
C5	-1.67965	-3.25187	1.02705
C4	-0.61993	-2.16480	0.75935
C9	-0.93422	-1.37166	-0.52962
C8	-2.37655	-0.83379	-0.49751
C3	0.77404	-2.81411	0.69844
C2	1.86926	-1.82751	0.30645
C13	1.50434	-1.08699	-0.98143
C1	0.16147	-0.31218	-0.87452
C10	0.12519	0.97123	0.01579
C16	2.70548	-0.33206	-1.57439
O22	2.08602	-0.92408	1.36152
C11	1.45827	1.65219	0.52271
C12	-1.05561	1.95512	-0.15248
O20	-1.47010	2.05082	-1.44743
O21	-1.52393	2.57153	0.77809
C15	-2.54129	2.92668	-1.70707
O18	2.60292	2.47737	0.44896
O19	1.30645	2.06808	-0.67030
C14	3.30668	2.41073	1.67180
H7eq	-4.43427	-1.50931	-0.20592
H7ax	-3.39253	-2.67251	-1.09101
H6ax	-3.18681	-1.95745	1.92383
H6eq	-3.84116	-3.48411	1.23889
H5eq	-1.46151	-3.76635	1.99338
H5ax	-1.63234	-4.02810	0.22693
H4	-0.64309	-1.46384	1.62828
H9	-0.92759	-2.12428	-1.36070
H8ax	-2.48757	-0.08074	0.31547
H8eq	-2.62125	-0.34168	-1.46824
H3ax	0.75822	-3.63847	-0.05398
H3eq	1.02349	-3.28229	1.68010
H2	2.83066	-2.37863	0.17314
H13	1.32109	-1.89215	-1.74439
H1	-0.05307	0.03885	-1.91671
H10	-0.13833	0.53755	1.01786
H16a	3.21864	0.30924	-0.82898
H16b	3.48492	-1.04254	-1.93491
H16c	2.40737	0.29355	-2.44603
H17	2.46327	-1.39036	2.11059
H15a	-3.44596	2.60118	-1.14587
H15b	-2.25713	3.96906	-1.43949
H15c	-2.76257	2.88333	-2.79691
H14a	2.63854	2.68725	2.51886
H14b	3.71607	1.38621	1.82294
H14c	4.15346	3.13264	1.62944

4.5 1R-2R-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

47

1R13S2R.xyz

C7	-3.56696	-0.93423	1.43174
C6	-3.27233	-1.44991	2.84364
C5	-1.90788	-2.14774	2.86921
C4	-0.79357	-1.19966	2.39236
C9	-1.06275	-0.66486	0.96474
C8	-2.45414	0.00355	0.93931
C3	0.57157	-1.89801	2.49894
C2	1.68719	-0.98122	2.01352
C13	1.45645	-0.51270	0.56964
C1	0.10502	0.25526	0.50556
C10	-0.13368	1.07377	-0.79352
C16	1.61469	-1.67196	-0.43270
O22	2.92347	-1.64596	2.13760
C11	-0.23949	0.22591	-2.06181
C12	0.73983	2.33247	-0.93006
O20	0.17514	3.19866	-1.82285
O21	1.76868	2.54857	-0.32966
C15	0.86371	4.39909	-2.07896
O18	0.73457	0.55845	-2.95425
O19	-1.08013	-0.62758	-2.24153
C14	0.77839	-0.16482	-4.16054
H7eq	-4.54767	-0.40042	1.42314
H7ax	-3.66015	-1.79996	0.73310
H6ax	-3.27443	-0.59719	3.56342
H6eq	-4.07181	-2.15822	3.16785
H5eq	-1.69431	-2.49988	3.90659
H5ax	-1.93771	-3.05061	2.21478
H4	-0.77757	-0.32384	3.08916
H9	-1.11770	-1.54100	0.27665
H8ax	-2.43534	0.92422	1.56881
H8eq	-2.73550	0.30821	-0.09529
H3ax	0.56321	-2.83980	1.90436
H3eq	0.76682	-2.19014	3.55829
H2	1.75087	-0.09261	2.68715
H13	2.28971	0.19556	0.33830
H1	0.15637	1.04476	1.30162
H10	-1.14794	1.53286	-0.69826
H16a	1.66682	-1.31439	-1.48116
H16b	0.79545	-2.41908	-0.37478
H16c	2.56815	-2.22357	-0.27616
H17	2.85936	-2.51983	1.74546
H15a	0.27927	4.97499	-2.83076
H15b	0.94188	5.00233	-1.14684
H15c	1.87031	4.17954	-2.50031
H14a	1.63639	0.21769	-4.75711
H14b	0.93922	-1.24655	-3.95441
H14c	-0.16017	-0.00347	-4.73664

4.6 1R-2S-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

47

1R13S2S.xyz

C7	-3.18530	-0.87660	1.73366
C6	-2.75146	-1.57573	3.02422
C5	-1.56685	-2.50026	2.72706
C4	-0.38909	-1.71966	2.11550
C9	-0.78332	-0.97586	0.81741
C8	-2.01707	-0.09962	1.10961
C3	0.78634	-2.67992	1.88218
C2	1.98738	-1.95071	1.29807
C13	1.63152	-1.18222	0.02080
C1	0.43433	-0.20385	0.22395
C10	0.14390	0.65509	-1.06399
C16	1.44607	-2.14803	-1.16634
O22	2.50327	-1.05920	2.26092
C11	1.61326	1.06435	-1.59995
C12	-0.68131	1.91267	-0.70719
O20	-1.78072	2.03585	-1.50740
O21	-0.36425	2.68063	0.17204
C15	-2.63144	3.12716	-1.24644
O18	2.59624	1.56765	-2.50392
O19	0.82665	1.38356	-2.52848
C14	2.59634	2.13471	-3.81012
H7eq	-4.03415	-0.18326	1.94733
H7ax	-3.55942	-1.63710	1.00705
H6ax	-2.45910	-0.81580	3.78706
H6eq	-3.60129	-2.16233	3.44803
H5eq	-1.24690	-2.99937	3.67284
H5ax	-1.88972	-3.30432	2.02439
H4	-0.07093	-0.95368	2.86612
H9	-1.10690	-1.74203	0.07184
H8ax	-1.72813	0.74048	1.78385
H8eq	-2.41191	0.33196	0.16428
H3ax	0.47139	-3.49835	1.19432
H3eq	1.08117	-3.16789	2.84153
H2	2.80863	-2.67961	1.09869
H13	2.55558	-0.59068	-0.20438
H1	0.76127	0.51542	1.01631
H10	-0.45353	-0.09948	-1.65228
H16a	1.34313	-1.60931	-2.13408
H16b	0.55128	-2.79681	-1.05284
H16c	2.32685	-2.82066	-1.27777
H17	3.39586	-0.80182	2.01766
H15a	-3.48380	3.07584	-1.96014
H15b	-3.02973	3.06242	-0.20892
H15c	-2.08627	4.08434	-1.40653
H14a	3.65618	2.36154	-4.06541
H14b	2.23177	1.40588	-4.56999
H14c	2.04577	3.10312	-3.83312

4.7 1S-2R-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

47

1S13S2R.xyz

C7	-2.79915	-2.53194	0.70161
C6	-2.01541	-3.12042	1.88156
C5	-0.54441	-3.32375	1.49694
C4	0.10979	-2.01510	1.01269
C9	-0.68954	-1.38618	-0.14752
C8	-2.16506	-1.20772	0.25211
C3	1.57045	-2.28222	0.60991
C2	2.22607	-1.04035	0.01897
C13	1.44030	-0.46535	-1.16305
C1	-0.01290	-0.11673	-0.73483
C10	-0.06992	1.14534	0.17109
C16	1.49162	-1.36112	-2.41752
O22	3.54325	-1.34837	-0.37434
C11	0.84220	2.27761	-0.31774
C12	-1.45671	1.75719	0.40010
O20	-2.13354	1.90160	-0.77166
O21	-1.87305	2.08131	1.49068
C15	-3.42407	2.45826	-0.70123
O18	1.75599	2.61604	0.63341
O19	0.75408	2.77869	-1.41672
C14	2.68662	3.61655	0.29691
H7eq	-3.86229	-2.36453	0.99868
H7ax	-2.80661	-3.25638	-0.14698
H6ax	-2.08141	-2.43269	2.75793
H6eq	-2.46740	-4.09289	2.19162
H5eq	0.01646	-3.72754	2.37343
H5ax	-0.48560	-4.09208	0.68990
H4	0.10746	-1.29843	1.86996
H9	-0.70651	-2.14868	-0.96623
H8ax	-2.24730	-0.49464	1.10287
H8eq	-2.74816	-0.79641	-0.60555
H3ax	1.61109	-3.11188	-0.13244
H3eq	2.15074	-2.62456	1.49964
H2	2.32032	-0.26748	0.81794
H13	1.96578	0.46918	-1.48163
H1	-0.55744	0.15150	-1.67461
H10	0.28910	0.83983	1.18199
H16a	0.91584	-0.90863	-3.25694
H16b	1.08231	-2.37931	-2.24738
H16c	2.53569	-1.49113	-2.78254
H17	3.53552	-2.09890	-0.97268
H15a	-4.08424	1.81378	-0.07834
H15b	-3.37334	3.49262	-0.29338
H15c	-3.83522	2.49913	-1.73449
H14a	3.35884	3.76646	1.17100
H14b	3.29837	3.29094	-0.57422
H14c	2.15955	4.57279	0.08084

4.8 1S-2S-4S-9R-13S-Konfiguration (Chem3D)

47

1S13S2S.xyz

C7	-3.09050	-2.21076	0.42824
C6	-2.47738	-2.90823	1.64895
C5	-1.03423	-3.33279	1.34963
C4	-0.15803	-2.14224	0.91166
C9	-0.78416	-1.39571	-0.28393
C8	-2.23700	-0.99787	0.03184
C3	1.25798	-2.64277	0.57895
C2	2.15879	-1.54367	0.02836
C13	1.52332	-0.78843	-1.14221
C1	0.10849	-0.23770	-0.80913
C10	0.13094	1.03641	0.08340
C16	1.53432	-1.64503	-2.42590
O22	2.47584	-0.64185	1.06101
C11	1.22581	2.04382	-0.28932
C12	-1.17556	1.83688	0.14664
O20	-1.65821	2.08627	-1.10143
O21	-1.68833	2.21331	1.17794
C15	-2.84890	2.83107	-1.19070
O18	1.89080	2.47594	0.81847
O19	1.45103	2.40255	-1.42384
C14	2.93864	3.39337	0.61465
H7eq	-4.13245	-1.88474	0.66187
H7ax	-3.15455	-2.92585	-0.42578
H6ax	-2.49018	-2.21687	2.52482
H6eq	-3.08916	-3.80028	1.92483
H5eq	-0.59404	-3.81571	2.25463
H5ax	-1.04796	-4.10382	0.54307
H4	-0.09304	-1.43512	1.77394
H9	-0.86453	-2.14359	-1.11245
H8ax	-2.25965	-0.28661	0.88776
H8eq	-2.69922	-0.49715	-0.85156
H3ax	1.19147	-3.46352	-0.17282
H3eq	1.72730	-3.08801	1.48825
H2	3.13568	-1.98213	-0.28691
H13	2.20845	0.06018	-1.38661
H1	-0.32180	0.09158	-1.78828
H10	0.32226	0.70239	1.12929
H16a	1.13094	-1.07668	-3.29497
H16b	0.93701	-2.57696	-2.33230
H16c	2.57080	-1.95271	-2.69507
H17	3.06885	-1.05959	1.68919
H15a	-3.67688	2.29022	-0.67970
H15b	-2.70110	3.84352	-0.75263
H15c	-3.10370	2.93987	-2.26848
H14a	3.37837	3.63686	1.60754
H14b	3.72728	2.93601	-0.02412
H14c	2.54561	4.32887	0.15715